



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

## **TESIS DOCTORAL**

# **Diseño y procesado por vía pulvimetalúrgica convencional de aleaciones de Ti de bajo coste**

**Autor:**  
**Pablo García Esteban**

**Directoras:**  
**Elena Gordo Odériz**  
**Elisa M. Ruiz Navas**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA**

**Leganés, Julio 2009**





# TESIS DOCTORAL

## **Diseño y procesado por vía pulvimetalúrgica convencional de aleaciones de Ti de bajo coste**

Autor: Pablo García Esteban

Directoras: Elena Gordo Odériz, Elisa M. Ruiz Navas

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, de de



## Agradecimientos

Mi primer agradecimiento me gustaría dedicártelo a ti, Chema, con el que un día tiré los dados que nos llevaron a caer en la casilla de la tesis doctoral. Gracias por haber estado a mi lado compartiendo los buenos y malos momentos. Me encantó la subida hasta la Laguna Negra. Luego resultó que era blanca, pero el camino nevado mereció más la pena. ¿Dónde hubiéramos conocido a Sagrario sino aquí? Gracias, Sagrario, por amenizarnos todos esos días que compartimos contigo.

También quiero mostrar mi agradecimiento a mis compañeros de trinchera: Pepe, Luz, María y Paula (*“Angel of Harlem”*), por entender mis malos momentos y por su apoyo al final del camino. Gracias por vuestros brownies, galletas, tartas, bizcochos, panetones, bollos, pasteles, bombones y caramelos, que siempre llegaban aplastados en cada viaje de vuelta.

E come non ringraziare al mio collega Leandro! Sinceramente, para mi has sido un punto de apoyo y de referencia desde que comenzaste ‘la tesi’. Gracias por compartir y ayudarme a solucionar los interminables problemas del titanio. E grazie per suonare con me delle belle canzoni.

Y a Sofía, con la que me encanta filosofar sobre las trivialidades importantes de la vida. Gracias por haberme regalado un poquito de tu entusiasmo.

Gracias, Raquel, por tu sonrisa y por tus palabras de ánimo. Has sido mi Mary Poppins, endulzando ‘con un poco de azúcar esa píldora que os dan...’. Espero que esta vez no te vayas volando con el paraguas y nos dejes tirados como hiciste con aquellos niños ingleses...

No puedo olvidarme de algunos compañeros que estuvieron de paso: Isabel, Luz Estela, Elena Rodríguez, e Isabel Montealegre – Gracias por dedicarme una línea o por tenerme en vuestra estima. Y gracias, Nermein, por traerme arena del desierto. Siempre he tenido encima de la mesa una botella con un poco de arena de Egipto, recordándome mi camino hacia el tesoro de las pirámides. Y especialmente, gracias Diego, por tu estupenda faena. A veces dudo si te mereces el indulto o las dos orejas y el rabo. En cualquier caso, lo mejor.

Gracias a los que me han echado una mano durante estos años, a los que pude consultar mis dudas, y me dieron a probar su bizcocho casero: Toñi, Mónica y Maru. Gracias por regalarme una porción de vuestra experiencia.

Gracias, Jesús, por no hablarme de baloncesto. Y gracias a los nuevos: Javi, Ramón, Diógenes e Inma.... porque me habéis hecho recordar que la universidad vive de la gente que entra con ilusión.

**Y muy especialmente, gracias al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, que me ha dado la posibilidad de realizar mi trabajo durante todos estos años. Gracias a las personas que dedicáis vuestro esfuerzo para que el departamento funcione día a día. Y gracias a todos los que me tendisteis una mano.**

I would also like to thank people from outside the University who gave me support, especially Eric Baril, Yannig Thomas and Paul Emile Mongeon from National Research Council – Canada. Thank you for your special contribution to this work. Part of this Thesis is also yours.

I wish to thank people from Fraunhofer Institut – IFAM in Germany, especially Thomas Hutsch for his time and dedication to my work during my stay in Dresden, and Bernd Kieback, who gave me some useful advice that helped me to understand my work better. Thank you for the dinner, it was a pleasure.

Gracias, Begoña Ferrari, del Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, por tu pequeña pero importantísima contribución a mi trabajo.

Gracias, J. M. Torralba, por tus historias de aeropuerto y 'souvenirs' de medio mundo. Por suerte o por desgracia, el Viento no me llevó a tu puerta, pero me dejó lo suficientemente cerca para entender tu entusiasmo por los materiales y tu espíritu de competición. Gracias por haber reunido a los fichajes que forman el equipo del GTP (Grupo de Tecnología de Polvos), con los que no dejo de sorprenderme con su dedicación y entusiasmo por el trabajo, y a los que agradezco el haberme hecho posible asistir a congresos y realizar estancias doctorales.

Y, por supuesto, gracias a mis directoras de tesis, Elisa y Elena, por vuestro apoyo durante todos estos años. Y gracias por allanarme el final del camino para que la caída no sea tan dura.

Gracias, Elisa, por enseñarme a prestar más atención al lenguaje que no se escribe con palabras. Y por mostrarme cómo convertir los metales en oro.

Y gracias, Elena, por tener la puerta abierta. Al final conseguiste que me quedara en la tienda de cristales y ordenara un poco el escaparate. Gracias por los tomates. Y por ofrecerme la píldora roja que me introdujo en la madriguera del conejo blanco. Y perdona por las mil y una discusiones que tuvimos, y las cien mil que aún nos quedan por discutir...

Y sobre todo, gracias a mis padres, y a mi familia. Si de algo estoy seguro es que, sin vuestro apoyo, no hubiera afrontado este reto. Esta tesis es más vuestra que mía. Y gracias, Raúl, por regalarme montones de horas con tu Saxo, sin las cuales el camino se me hubiera hecho aún más cuesta arriba.

Y por último, gracias Valen, por pasar a mi lado todo este tiempo de altibajos e incertidumbre. Sólo te puedo decir una de las cosas más sencillas y bonitas que se pueden decir: è per te.

*A mis padres*



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

Resumen	1
Abstract	3
CAPÍTULO 1: Antecedentes	5
CAPÍTULO 2: Motivación y Objetivos	79
CAPÍTULO 3: Procedimiento Experimental	87
CAPÍTULO 4: Diseño de los Materiales y Caracterización de los Polvos	119
CAPÍTULO 5: Estudio del Prensado	161
CAPÍTULO 6: Estudio de la Sinterización	205
CAPÍTULO 7: Caracterización Mecánica	273
CAPÍTULO 8: Conclusiones	311
CAPÍTULO 9: Líneas Futuras de Investigación	315

<b>1. Antecedentes</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Introducción al Ti</b>	<b>9</b>
1.1.1 Propiedades básicas	10
1.1.2 Estructuras cristalinas de equilibrio	12
1.1.3 Tipos de elementos de aleación	12
1.1.4 Transformaciones de no equilibrio	17
1.1.5 Clasificación de las aleaciones	20
1.1.6 Aleaciones comerciales	23
1.1.7 Aleaciones de bajo coste. Introducción de Fe	24
1.1.8 Aplicaciones del Ti. Sector de la automoción	27
<b>1.2 Procesado del Ti</b>	<b>32</b>
1.2.1 Consideraciones generales para el procesado del Ti	32
1.2.2 Procesos de obtención de Ti metálico	34
1.2.2.1 Producción convencional de esponja de Ti	36
1.2.2.2 Nuevos procesos para la obtención de Ti metálico	39
1.2.3 Procesado convencional del Ti	41
1.2.3.1 Procesado primario	42
1.2.3.2 Procesado secundario	45
1.2.4 Procesado del Ti por pulvimetalurgia	49
1.2.4.1 Tipos de polvos de Ti	49
1.2.4.2 Técnicas PM para el procesado del Ti	50
1.2.4.3 Componentes de Ti PM en la actualidad	57
1.2.4.4 Futuro y expectativas de los materiales basados en Ti PM	63
1.2.5 Comparación del procesado convencional con el procesado pulvimetalúrgico	67
<b>1.3 Referencias</b>	<b>72</b>

<b>2.</b>	<b>Motivación y Objetivos</b>	<b>79</b>
2.1	Motivación	83
2.2	Objetivos	85
<b>3.</b>	<b>Procedimiento experimental</b>	<b>87</b>
3.1	Planteamiento del estudio	91
3.1.1	Variables estudiadas	92
3.1.2	Familias de materiales	94
3.2	Mezclado y caracterización de los polvos	96
3.2.1	Obtención de las mezclas	96
3.2.2	Densidad teórica	96
3.2.3	Densidad aparente	97
3.2.4	Velocidad de flujo	97
3.2.5	Tamaño de partícula	98
3.2.6	Superficie específica	98
3.2.7	Análisis químico	98
3.2.8	Microdureza	100
3.2.9	Análisis morfológico	100
3.3	Estudio del prensado	101
3.3.1	Estudio mediante PTC	101
3.3.2	Prensado de materiales en prensa convencional	103
3.3.3	Descripción de las magnitudes empleadas	103
3.4	Estudio de la sinterización	108
3.4.1	Condiciones de sinterización	108
3.4.2	Evaluación de los sustratos de sinterización	108
3.4.3	Análisis térmico diferencial	109
3.4.4	Medida y cálculo de densidades	109
3.4.5	Densificación	111
3.4.6	Variación dimensional	111
3.4.7	Variación de masa	112
3.4.8	Análisis microestructural	113
3.4.9	Análisis por difracción de rayos x	113
3.5	Caracterización mecánica	113
3.5.1	Ensayos de tracción	113
3.5.2	Ensayos de dureza	114
3.5.3	Correlaciones	114
3.5.4	Análisis químico	116
3.5.5	Análisis de fractura	116
3.6	Referencias	117



<b>4.</b>	<b><i>Diseño de los Materiales y Caracterización de los Polvos</i></b>	<b>119</b>
<b>4.1</b>	<b>Diseño de los materiales</b>	<b>123</b>
4.1.1	Criterio de diseño de las aleaciones de Ti de bajo coste	124
4.1.2	Diseño de los materiales	129
4.1.3	Ventajas técnicas	132
4.1.4	Estudio preliminar	133
<b>4.2</b>	<b>Caracterización de los polvos</b>	<b>138</b>
4.2.1	Especificaciones de los polvos base	138
4.2.1.1	Ti HDH	139
4.2.1.2	Fe ASC100.29	139
4.2.1.3	Fe Carbonilo	140
4.2.1.4	Ferroaleaciones Fe-25Ti y Fe-50Al	140
4.2.1.5	Aceros inoxidables 430 y 316	141
4.2.1.6	Aluminio elemental Al 54NS	141
4.2.2	Caracterización de los polvos base	142
4.2.2.1	Polvos Ti	142
4.2.2.2	Adiciones de Fe	146
4.2.2.3	Aceros inoxidables 430 y 316	149
4.2.2.4	Adiciones de Al	151
4.2.3	Caracterización de las mezclas de polvo	153
4.2.3.1	Familias Ti-xFe	153
4.2.3.2	Familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe	156
<b>4.3</b>	<b>Referencias</b>	<b>159</b>
<b>5.</b>	<b><i>Estudio del Prensado</i></b>	<b>161</b>
<b>5.1</b>	<b>Polvos de Ti HDH frente a un polvo comercial de Fe</b>	<b>165</b>
5.1.1	Estudio mediante PTC	166
5.1.2	Prensado convencional	178
5.1.3	Conclusiones parciales	181
<b>5.2</b>	<b>Materiales Ti-xFe</b>	<b>182</b>
5.2.1	Estudio mediante PTC	183
5.2.2	Prensado convencional	191
5.2.3	Conclusiones parciales	192
<b>5.3</b>	<b>Materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe</b>	<b>193</b>
5.3.1	Estudio mediante PTC	194
5.3.2	Prensado convencional	199
5.3.3	Conclusiones parciales	201
<b>5.4</b>	<b>Sumario</b>	<b>202</b>
<b>5.5</b>	<b>Referencias</b>	<b>203</b>

<b>6.</b>	<b>Estudio de la Sinterización</b>	<b>205</b>
<b>6.1</b>	<b>Estudio de los sustratos de sinterización</b>	<b>209</b>
6.1.1	Estudio termodinámico	211
6.1.2	Análisis de los sustratos empleados	214
6.1.3	Sumario	218
<b>6.2</b>	<b>Análisis térmico diferencial de las mezclas</b>	<b>219</b>
6.2.1	Material Ti	219
6.2.2	Materiales Ti-xFe	220
6.2.3	Materiales Ti-7Fe	225
6.2.4	Materiales Ti-2Al-7Fe	229
<b>6.3</b>	<b>Estudio de sinterabilidad de los materiales</b>	<b>233</b>
6.3.1	Materiales Ti	233
6.3.2	Materiales Ti-xFe	235
6.3.2.1	Efecto del tiempo de sinterización	239
6.3.3	Materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe	242
6.3.3.1	Efecto de la adición de Al	245
<b>6.4</b>	<b>Análisis mediante difracción de rayos x</b>	<b>247</b>
6.4.1	Materiales Ti-7Fe	247
6.4.2	Materiales Ti-2Al-7Fe	248
<b>6.5</b>	<b>Estudio microestructural</b>	<b>249</b>
6.5.1	Material base Ti	249
6.5.2	Materiales Ti-7Fe	250
6.5.2.1	Ti-7Fe(ASC)	250
6.5.2.2	Ti-7Fe(Carbonilo)	252
6.5.2.3	Ti-7Fe(Fe-25Ti)	254
6.5.2.4	Ti-8%430	255
6.5.2.5	Ti-10%316	258
6.5.3	Materiales Ti-2Al-7Fe	261
6.5.3.1	Ti-2Al-7Fe(ASC)	261
6.5.3.2	Ti-2Al-7Fe(Carbonilo)	263
6.5.3.3	Ti-2Al-7Fe(Fe-25Ti, Fe-50Al)	265
6.5.3.4	Ti-2Al-8%430	266
6.5.3.5	Ti-2Al-10%316	268
<b>6.6</b>	<b>Sumario</b>	<b>269</b>
<b>6.7</b>	<b>Referencias</b>	<b>271</b>

<b>7.</b>	<b><i>Caracterización Mecánica</i></b>	<b>273</b>
<b>7.1</b>	<b>Materiales Ti</b>	<b>277</b>
7.1.1	Influencia de la temperatura, del lote y del tipo de prensado	277
7.1.2	Correlaciones con la densidad relativa	279
7.1.3	Análisis del contenido de O y N	281
7.1.4	Análisis de la fractura	282
<b>7.2</b>	<b>Materiales Ti-xFe</b>	<b>284</b>
7.2.1	Influencia de la temperatura de sinterización	284
7.2.2	Influencia del tiempo de sinterización	287
7.2.3	Correlaciones con la densidad relativa	289
7.2.4	Análisis de la fractura	292
<b>7.3</b>	<b>Materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe</b>	<b>294</b>
7.3.1	Influencia de la temperatura de sinterización	294
7.3.2	Influencia de las adiciones de Al	296
7.3.3	Correlaciones con la densidad relativa	297
7.3.4	Análisis del contenido de O y N	299
7.3.5	Análisis de la fractura	300
<b>7.4</b>	<b>Comparación de las propiedades mecánicas</b>	<b>303</b>
<b>7.5</b>	<b>Sumario</b>	<b>308</b>
<b>7.6</b>	<b>Referencias</b>	<b>309</b>
<b>8.</b>	<b><i>Conclusiones</i></b>	<b>311</b>
<b>9.</b>	<b><i>Líneas futuras de investigación</i></b>	<b>315</b>



## **Resumen**

En esta tesis doctoral se han diseñado una serie de aleaciones de Ti para su producción por vía pulvimetalúrgica convencional, con el objetivo de reducir su coste y lograr la diversificación de su uso en la industria. La optimización del coste se ha planteado mediante dos criterios: por un lado a través de la composición, utilizando elementos de aleación de bajo coste, como el Fe, y por otro, a través del método de procesado, utilizando técnicas pulvimetalúrgicas de prensado en frío y sinterización que permiten la reducción de etapas y el máximo aprovechamiento del material con respecto al procesado convencional.

Este trabajo estudia en detalle las etapas de prensado y sinterización de los materiales propuestos, analizando la influencia de algunas variables que intervienen en dichas etapas, como el tamaño del polvo de los aleantes, y el tipo de adición de los mismos (en estado elemental, como intermetálico, o como prealeado). Otras variables de diseño estudiadas corresponden al contenido de Fe y a la pureza de los polvos base.

El estudio ha revelado que la introducción de adiciones de Fe elemental de pequeño tamaño favorece los procesos de prensado y sinterización, y proporciona mejores propiedades mecánicas respecto a los materiales fabricados con adiciones de tamaño grueso.

Además, se ha encontrado una influencia clara del contenido de N de los polvos de Ti base, tanto en el procesado como en las propiedades mecánicas de los materiales, dificultando el prensado de los polvos, aumentando la resistencia de los materiales sinterizados y disminuyendo la ductilidad de los mismos. La adición de Al en forma elemental y en forma de ferroaleación no ha proporcionado propiedades mecánicas satisfactorias, disminuyendo la resistencia y la ductilidad respecto a los materiales diseñados sin Al.

Como resultado se han obtenido aleaciones de Ti con contenidos de hasta el 7% en peso de Fe, encontrando microestructuras bimodales tras la sinterización, sin detectarse la precipitación de intermetálicos Ti-Fe, y con resistencias máximas de hasta 900MPa en algunas composiciones de los materiales sin tratar térmicamente.



## **Abstract**

This PhD Thesis is concerned with the design of a set of low-cost Ti alloys and their processing by conventional Powder Metallurgy techniques, with the aim to reduce the cost of the alloys in order to allow their widespread use in industry. Cost optimization was achieved by the use of low-cost alloying elements, as Fe, and by selecting the conventional Powder Metallurgy processing route, which reduces the number of stages for the manufacturing of the parts, and minimizes waste material.

The pressing and sintering stages were studied in detail, and some of the variables that influence these stages, were identified. Among other variables, the influence of the particle size of the Fe additions, and the influence of the addition type (elemental, intermetallic or prealloyed powder) were investigated. Other factors studied include the Fe content and the purity of the base powders.

The study revealed that Fe additions with small particle size were optimal for both the pressing and sintering stages, as well as for achieving the highest mechanical properties in the materials.

In addition, N content from the Ti base powders and from the powder additions was found to influence processing and mechanical properties of the materials, making it more difficult to press the powders, and increasing the strength and decreasing the ductility of sintered materials. Al additions in elemental and ferroalloy forms lowered the mechanical properties of the materials.

As a result of the study, Ti alloys with Fe content up to 7wt% were processed successfully and exhibited bimodal microstructures after sintering, without the presence of any Ti-Fe intermetallic phases. Ultimate tensile strength values up to 900 MPa were achieved in sintered materials, without the need of heat treatment or post-processing.





***CAPÍTULO 1 - Antecedentes***



# Índice

<b>1. Antecedentes</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Introducción al Ti</b>	<b>9</b>
1.1.1 Propiedades básicas	10
1.1.2 Estructuras cristalinas de equilibrio	12
1.1.3 Tipos de elementos de aleación	12
1.1.4 Transformaciones de no equilibrio	17
1.1.5 Clasificación de las aleaciones	20
1.1.6 Aleaciones comerciales	23
1.1.7 Aleaciones de bajo coste. Introducción de Fe	24
1.1.8 Aplicaciones del Ti. Sector de la automoción	27
<b>1.2 Procesado del Ti</b>	<b>32</b>
1.2.1 Consideraciones generales para el procesado del Ti	32
1.2.2 Procesos de obtención de Ti metálico	34
1.2.2.1 Producción convencional de esponja de Ti	36
1.2.2.2 Nuevos procesos para la obtención de Ti metálico	39
1.2.3 Procesado convencional del Ti	41
1.2.3.1 Procesado primario	42
1.2.3.2 Procesado secundario	45
1.2.4 Procesado del Ti por pulvimetalurgia	49
1.2.4.1 Tipos de polvos de Ti	49
1.2.4.2 Técnicas PM para el procesado del Ti	50
1.2.4.3 Componentes de Ti PM en la actualidad	57
1.2.4.4 Futuro y expectativas de los materiales basados en Ti PM	63
1.2.5 Comparación del procesado convencional con el procesado PM	67
<b>1.3 Referencias</b>	<b>72</b>



## 1. Antecedentes

### 1.1 Introducción al Ti

El Ti es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre (0,6%), ocupando el cuarto lugar entre los metales, por detrás del aluminio (8,1%), el hierro (5,1%) y el magnesio (2,1%), si bien nunca se encuentra en estado elemental. Su descubrimiento en 1791 se atribuye a William Gregor, un mineralogista y químico británico, quien tiene las primeras sospechas de la existencia de un “nuevo elemento” presente en un óxido que obtiene a partir de una arena negra magnética (*ilmenita*) procedente del río Helford (Cornwall, UK). Cuatro años más tarde, el alemán Martin Heinrich Klaproth aísla el mismo óxido descubierto por Gregor a partir de un mineral procedente de Hungría (*rutilo*) y, sin lograr reducir el óxido le da nombre al nuevo elemento químico, ‘Titanio’. El nombre está inspirado en la mitología griega, y en la analogía que Klaproth encuentra entre los Titanes, castigados en cautividad en la corteza terrestre y el Ti, retenido en la tierra en forma de óxido. Desde ese momento la cautividad del Ti dura un siglo más, con numerosos intentos infructuosos de obtener el metal puro. Es en 1910 cuando Matthew Albert Hunter obtiene el metal con un alto grado de pureza en el Rensselaer Polytechnic Institute (Troy, N.Y.), con la creencia equivocada de que sería un metal óptimo para fabricar filamentos de bombilla [1, 2]. En 1940 Wilhelm Justin Kroll patenta el método de producción industrial de Ti y empieza a producir cantidades significativas del mismo con el que sigue siendo el principal proceso de producción de Ti a día de hoy (*proceso Kroll*) [3]. Tras la Segunda Guerra Mundial las aleaciones de Ti son consideradas materiales estratégicos para la fabricación de turbinas en la industria aeronáutica, y en 1948 DuPont produce Ti comercialmente. Hoy en día el Ti se considera un metal con propiedades excepcionales, y su nombre está siempre asociado a innovación y alta tecnología.

El principal freno para el desarrollo de la industria del Ti es el elevado coste del producto final, derivado de la dificultad para obtener el metal a partir de sus óxidos, y del alto coste de su procesado. Actualmente el mercado del Ti está dominado por la industria aeronáutica y aeroespacial, que es la principal consumidora de Ti, y que demanda la mitad del Ti que se produce. Este hecho hace que el metal tenga grandes variaciones de precio dependiendo del ciclo económico de la industria aeroespacial, lo que dificulta su entrada en la industria tradicional. Sin embargo, recientes informes realizados para el Departamento de Energía de los Estados Unidos, muestran que otras industrias están manifestando un creciente interés por los materiales basados en Ti, debido a la aparición de nuevas tecnologías relacionadas principalmente con la obtención de Ti a partir de sus óxidos. Estas tecnologías, potencialmente, pueden reducir el coste del producto final de un 30% a un 50%, posibilitando la introducción de nuevos sectores industriales en el mercado [4-7].

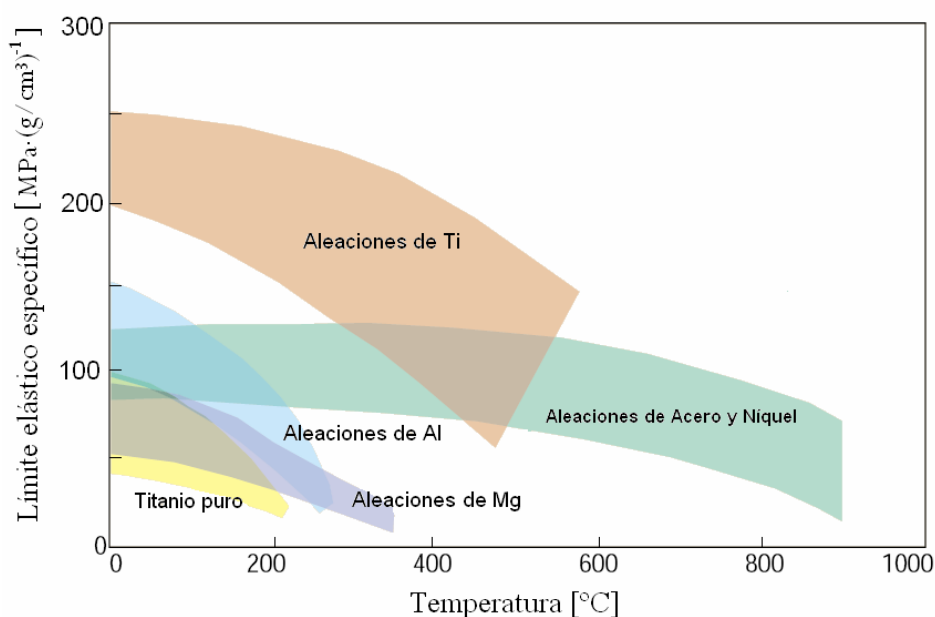
Las excelentes propiedades del Ti (principalmente baja densidad, alta resistencia específica y alta resistencia a corrosión) hacen que actualmente sea empleado en material deportivo y en vehículos de competición. El reto de la industria del Ti es ampliar su mercado gradualmente hasta llegar a la industria del automóvil de grandes series, y una de las condiciones necesarias para alcanzar este objetivo es el desarrollo de procesos de fabricación económicos, marco en el que la pulvimetalurgia jugará un papel fundamental en los próximos años.

### 1.1.1 Propiedades básicas

El Ti es conocido por sus excelentes propiedades, entre las que destacan [8]:

- **Baja densidad**, con una densidad en torno a  $4,5\text{g/cm}^3$ , que le hace un 40% **más ligero que el acero**.
- **Alta resistencia específica**, la más elevada entre todas las familias de metales.
- **Alta resistencia a corrosión**, superando a los aceros inoxidables y a las aleaciones de aluminio en la mayoría de los entornos agresivos.
- **Biocompatibilidad**, que le hace apto para ser empleado en prótesis e implantes en el cuerpo humano [9].

Para ilustrar la alta resistencia específica de las aleaciones de Ti, en la Figura 1.1 se muestran comparativamente valores del límite elástico específico de distintas familias de aleaciones de los metales estructurales más comunes [10]. Las aleaciones de Ti son superiores hasta temperaturas próximas a los  $500^\circ\text{C}$ , a partir de la cual los aceros y las superaleaciones tienen un mejor comportamiento.



**Figura 1.1:** Rangos de variación de los valores de límite elástico específico de distintas familias de aleaciones en función de la temperatura [10]

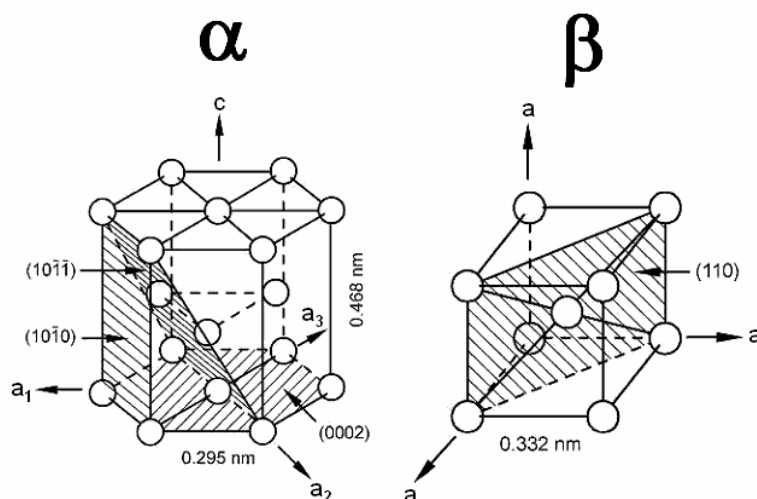
Las principales propiedades físicas y mecánicas del Ti elemental se muestran en la Tabla 1.1. Muchas de las propiedades del Ti varían notablemente con la pureza del mismo, por lo que los datos de la tabla son orientativos. En la bibliografía se puede encontrar información más completa sobre la variación de las propiedades del Ti con distintos parámetros [11].

**Tabla 1.1:** Propiedades físicas y mecánicas del Ti elemental [8, 11, 12]

<b>Número atómico</b>	22
<b>Peso atómico</b>	47,90
<b>Volumen atómico</b>	10,6 W/D
<b>Radio covalente</b>	1,32 Angstrom
<b>Color</b>	Gris oscuro
<b>Densidad</b>	4,51 g/cm³
<b>Temperatura de fusión</b>	1668 °C ± 10 °C
<b>Temperatura de ebullición</b>	3260°C
<b>Calor específico (a 25°C)</b>	523 J/kg°C
<b>Conductividad térmica</b>	17 W/m°C
<b>Calor latente de fusión</b>	292 kJ/kg
<b>Calor latente de vaporización</b>	9,83 MJ/kg
<b>Dureza</b>	70 a 74 HRB
<b>Resistencia a tracción</b>	240 MPa (mínima)
<b>Módulo de elasticidad</b>	102,7 GPa
<b>Coefficiente de Poisson</b>	0,32-0,36 (policristal)
<b>Coefficiente de expansión térmica</b>	8,64·10 <sup>-6</sup> /°C
<b>Resistencia eléctrica</b>	564,9·10 <sup>-9</sup> Ωm
<b>Conductividad eléctrica</b>	3% IACS (cobre 100%)

### 1.1.2 Estructuras cristalinas de equilibrio

El Ti elemental presenta alotropía, con dos posibles estructuras cristalinas: Hexagonal compacta (HCP) y Cúbica centrada en el cuerpo (BCC) – ver Figura 1.2. A temperatura ambiente el Ti presenta la estructura HCP, denominada alfa ( $\alpha$ ), y a 882°C se transforma en estructura BCC, denominada beta ( $\beta$ ).



**Figura 1.2: Estructuras cristalinas del Ti [13]**  
**Izquierda:  $\alpha$ Ti (HCP). Derecha:  $\beta$ Ti (BCC)**

La relación entre la orientación cristalográfica de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  fue estudiada por Burgers, y se conoce como la relación de Burgers:

$$\begin{aligned} (110)_{\beta} // (0002)_{\alpha} \\ [\bar{1}\bar{1}]_{\beta} // [1\bar{1}20]_{\alpha} \end{aligned}$$

Según esta relación, el cristal BCC, pueden dar lugar a 12 diferentes orientaciones HCP en la transformación alotrópica. Esto se traduce en que el Ti generalmente presente una microestructura característica donde se encuentran regiones de láminas de  $\alpha$  agrupadas en la misma orientación, formando lo que se conoce como ‘estructura de cesta’. La relación de Burgers gobierna los procesos convencionales de nucleación y crecimiento así como las transformaciones martensíticas [12-14].

### 1.1.3 Tipos de elementos de aleación

La mayor parte del conocimiento relativo a los elementos de aleación del Ti se ha obtenido experimentalmente, realizando pruebas económicamente viables de ensayo y error. La consideración teórica de los factores fundamentales que afectan a las aleaciones de Ti, ayuda a evaluar las investigaciones ya realizadas.

El Ti se sitúa en la primera serie larga de la tabla periódica, y como tal, tiene el tamaño atómico característico de los elementos de los periodos largos. Los diámetros atómicos de los elementos para un número de coordinación 12 (diámetro atómico de Goldschmidt), correspondientes al



tamaño de los átomos en una red de empaquetamiento compacto, se han representado en la Figura 1.3 [15]. Siguiendo las reglas de Hume-Rothery para soluciones sólidas sustitucionales, los elementos con un diámetro dentro del rango  $\pm 15\%$  del diámetro del Ti, son aptos para formar soluciones sólidas. Este límite es quizá demasiado restrictivo en el caso del Ti que, teniendo en cuenta sus dos formas alotrópicas, admite elementos con diámetros entre el  $\pm 20\%$  del suyo, siempre que no exista demasiada diferencia de electronegatividades.

Para seleccionar los elementos que pueden formar soluciones sólidas intersticiales, se ha considerado la regla de Hägg, que establece una relación de diámetros menor al 0,59. En este rango se encuentran los elementos H, O, N y C.

Atendiendo a estos criterios, en la Figura 1.3 se representa un esquema donde se muestra que la mayoría de los elementos comunes se sitúan en los rangos donde se pueden producir soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales.

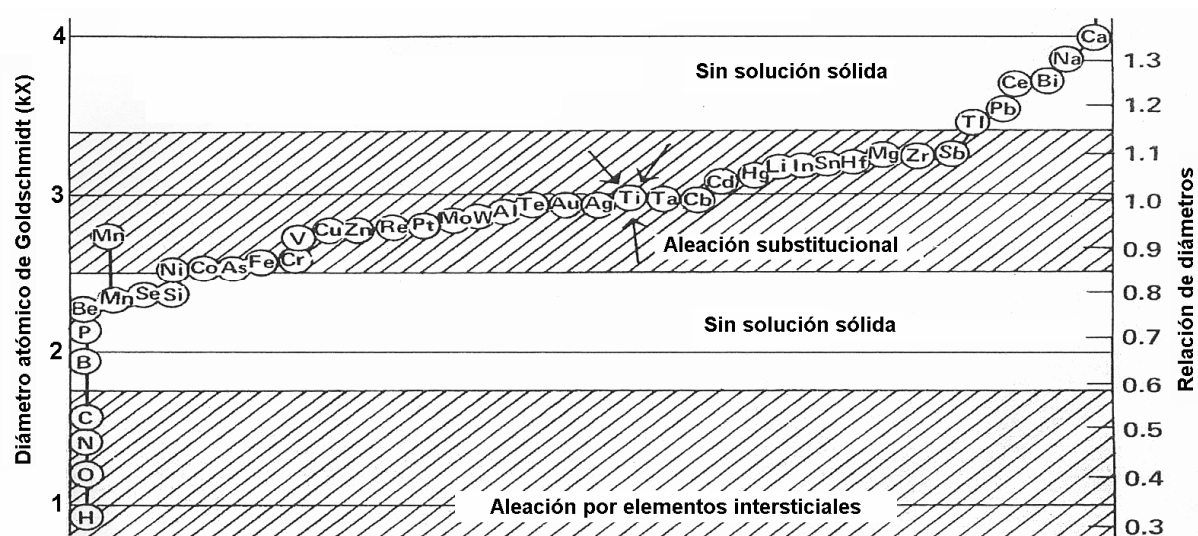


Figura 1.3: Posición del diámetro atómico del Ti con respecto a otros elementos de la tabla periódica [15]

La naturaleza del Ti le lleva a formar numerosas soluciones sólidas con todos los metales de transición. Además, también forma solución sólida con elementos que no son de transición, los cuales tengan una valencia relativamente baja, con un tamaño atómico apropiado, y que no se evaporen a temperaturas apreciablemente inferiores al punto de fusión del Ti. Además, el potencial para formar soluciones sólidas intersticiales con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y carbono, es alto por la naturaleza transicional del Ti, y porque los radios atómicos relativos son favorables. Por ello, entre los sólidos, el Ti se considera un “disolvente” universal.

Los elementos de aleación del Ti se dividen en tres grupos dependiendo del efecto estabilizador que tienen sobre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ :

- Elementos alfaógenos o estabilizadores de la fase  $\alpha$
- Elementos betaógenos o estabilizadores de la fase  $\beta$  (isomorfos y eutectoides)
- Elementos neutros

La estabilización de las fases se traduce en el aumento o disminución de la temperatura de transición  $\alpha$ - $\beta$  con respecto al Ti puro, y se puede observar directamente en los diagramas de fases. En la Figura 1.4 se muestran esquemáticamente las diferentes variantes de diagramas de fases según el tipo de elemento de aleación empleado.

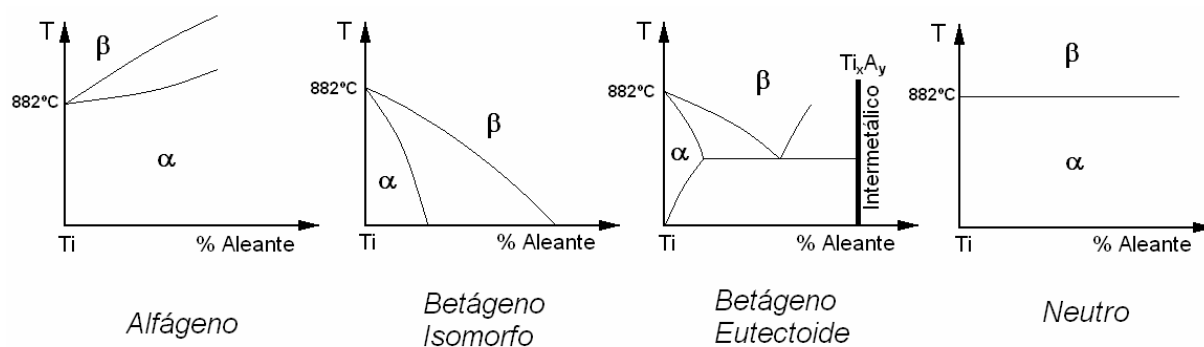


Figura 1.4: Esquema de los diagramas de fases según el tipo de elemento de aleación

Los elementos alfégenos incrementan la temperatura de transición  $\alpha$ - $\beta$  del Ti puro (882°C), estabilizando la solución sólida  $\alpha$  a mayores temperaturas que la fase  $\alpha$  del Ti puro.

El elemento de aleación alfégeno más empleado comercialmente es el aluminio. En la Figura 1.5 se muestra el diagrama de fases Ti-Al, donde se aprecia que según se incrementa el contenido de Al sobre el Ti puro, aumenta la temperatura de transición  $\alpha$ - $\beta$ . A partir del 5% la fase  $Ti_3Al$  (denominada también  $\alpha_2$ ) empieza a ser estable, por lo que no se suele emplear más del 6% de Al para limitar la formación de precipitados frágiles en la aleación. Con un 6% de aluminio se consigue estabilizar la fase  $\alpha$  hasta aproximadamente 1000°C.

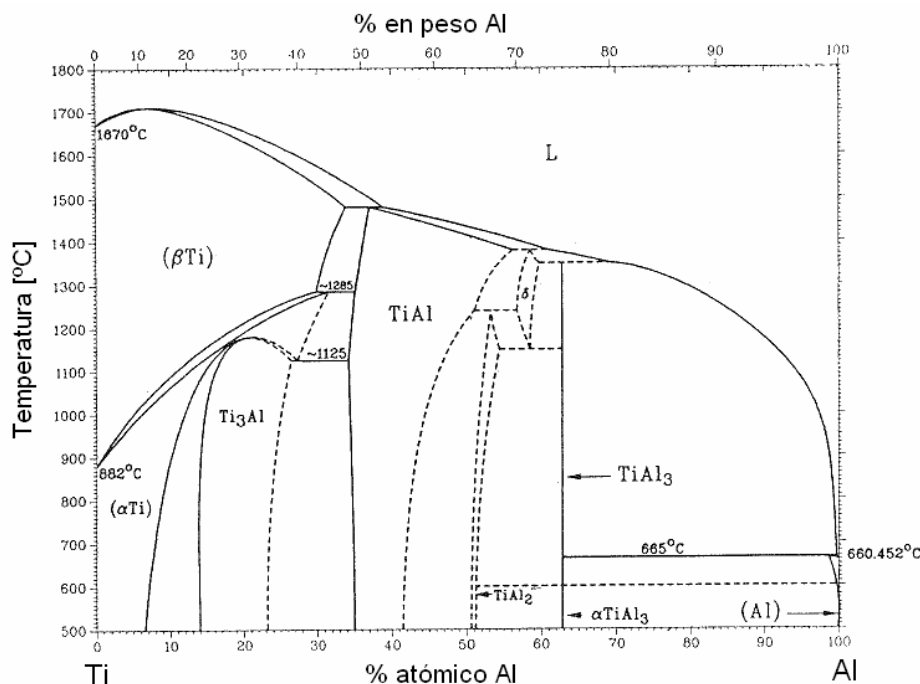


Figura 1.5: Diagrama de fases Ti-Al [16]

Los elementos de aleación betágenos disminuyen la temperatura de transición  $\alpha$ - $\beta$ , estabilizando la fase  $\beta$  a temperaturas inferiores a las que es estable en Ti puro. Dependiendo del tipo de diagrama de fases que se establece entre los elementos betágenos y el Ti, se pueden clasificar en **isomorfos** y **eutectoides**. Los elementos **isomorfos** tienen solubilidad total en la fase beta, mientras que los **eutectoides** forman compuestos intermetálicos con el Ti. En general, se prefiere

la utilización de estabilizadores isomorfos por no formar compuestos intermetálicos, que podrían precipitar y deteriorar las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, los elementos eutectoides estabilizan mejor la fase beta, mejorando el endurecimiento y la respuesta a tratamientos térmicos.

El estabilizador betágeno isomorfo más empleado es el vanadio, presente en la aleación Ti-6Al-4V. En la Figura 1.6 se presenta el diagrama de fases Ti-V, donde se puede apreciar la disminución de la temperatura de transformación  $\alpha$ - $\beta$  a medida que aumenta el contenido de V, y donde la solución sólida  $\beta$  es estable para todo el rango de composiciones.

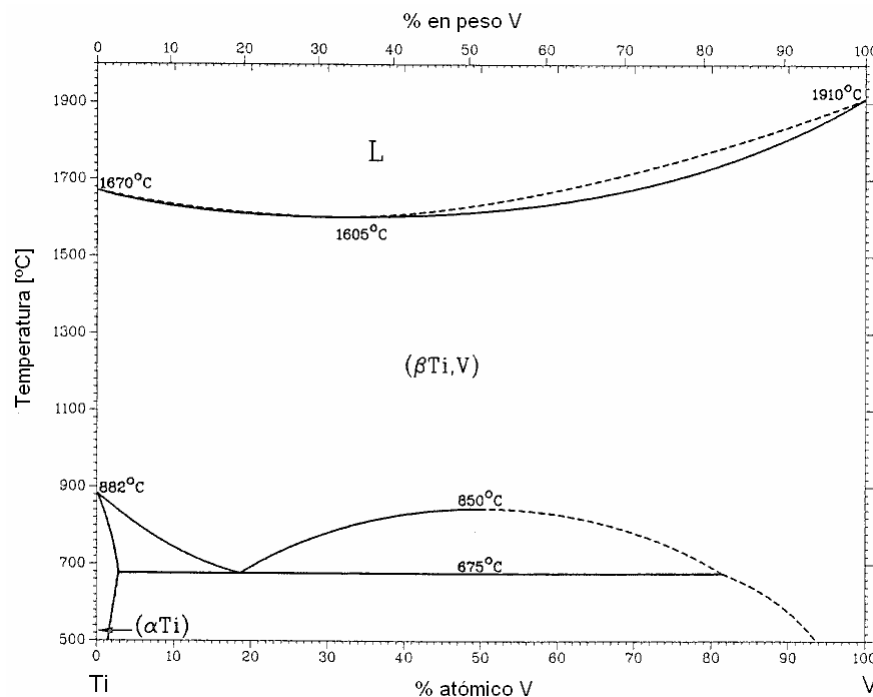


Figura 1.6: Diagrama de fases Ti-V [16]

Un ejemplo de elemento estabilizador betágeno eutectoide es el Fe. En la Figura 1.7 se muestra el diagrama de fases Ti-Fe, donde la fase  $\beta$  aparece a partir de 595°C, y en el que se identifica la reacción eutectoide  $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiFe}$ . A pesar de la alta estabilidad del intermetálico TiFe, su formación es muy lenta, por lo que el uso de Fe se está extendiendo como alternativa a elementos de aleación más costosos. Un ejemplo de ello es la aleación comercial de bajo coste TIMETAL LCB (Ti-1.5Al- 5.5Fe-6.8Mo), en la que se emplea un 5.5% en peso de Fe. En algunas ocasiones el Fe es considerado una impureza procedente del proceso de fabricación, por ser un fuerte estabilizador de la fase  $\beta$ , y que en las aleaciones de tipo  $\alpha$  puede producir defectos microestructurales que deterioran las propiedades del material.

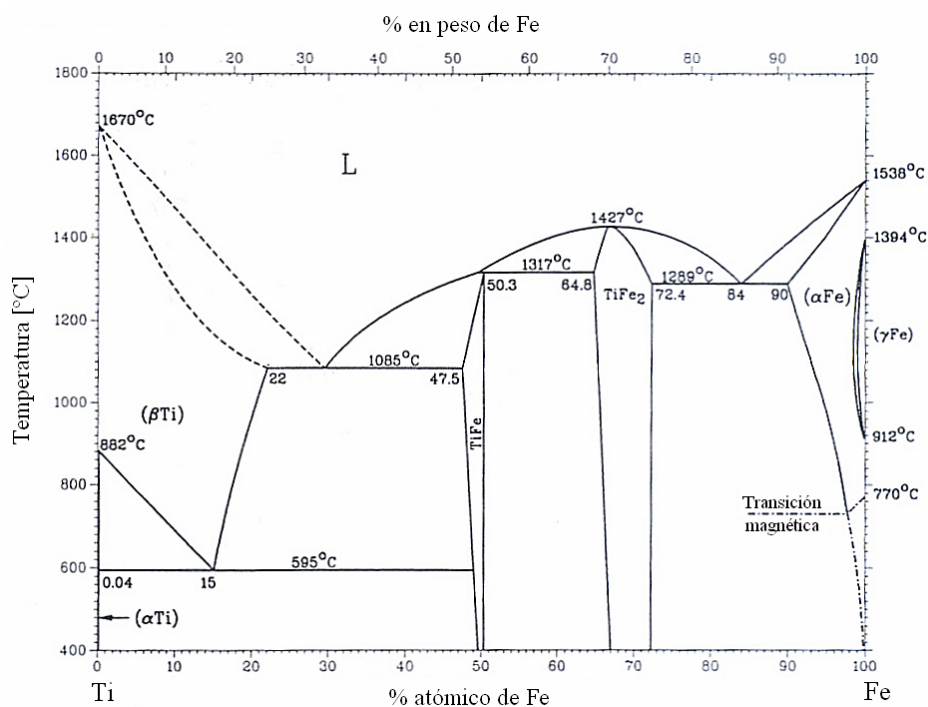


Figura 1.7: Diagrama de fases Ti-Fe [16]

Los elementos de aleación neutros presentan un comportamiento ligeramente alfégeno o betágeno, por lo que se suelen clasificar aparte. Por ejemplo, el Zr, Hf y Sn, disminuyen levemente la temperatura de transformación  $\alpha$ - $\beta$  a bajas concentraciones, y la incrementan a mayores concentraciones. En muchas ocasiones, estos tres elementos son considerados como estabilizadores alfégenos ya que, en presencia de Al, se comportan como estabilizadores de la fase  $\alpha$ .

En la Tabla 1.2 se muestran una clasificación de elementos de aleación para el Ti en función de su comportamiento y de su uso.

Tabla 1.2: Agentes estabilizadores de las fases alfa y beta del Ti

		Empleados comercialmente	No empleados
<b>Alfégenos</b>		Al, O	N,C
<b>Betágenos</b>	<i>Isomorfos</i>	V, Mo, Nb, Ta	Re
	<i>Eutectoides</i>	Cr, Mn, Ni, Fe, Pd, Si	H, Cu, W, Bi, Co, Ag, Au, Pt, Be, Pb, U
<b>Neutros</b>		Zr, Sn	Hf

Para cuantificar el efecto alfégeno o betágeno del contenido total de aleantes en la composición, se pueden calcular los contenidos equivalentes de Al y Mo [11]. De esta manera se puede simplificar la cantidad de elementos alfégenos a su equivalente en contenido de Al según la fórmula de Rosenberg:

$$[Al]_{eq.} = [Al] + 0.17[Zr] + 0.33[Sn] + 10[O]$$

El efecto betágeno se puede expresar como la cantidad de Mo equivalente, según la ecuación de Molchanova:

$$[Mo]_{eq.} = [Mo] + 0.2[Ta] + 0.28[Nb] + 0.4[W] + 0.67[V] + 1.25[Cr] + 1.25[Ni] + 1.7[Mn] + 1.7[Co] + 2.5[Fe]$$

Como se ha indicado, estas equivalencias permiten el análisis de la composición global de la aleación, pero deben tomarse con precaución cuando se pretenda hacer un uso cuantitativo de las mismas. Examinando los coeficientes incluidos en las expresiones, se puede comparar el carácter más débil o más fuerte de los elementos alfaógenos y betaógenos. De esta manera, se observa que el O es un estabilizador de la fase  $\alpha$  mucho más potente que el Al, y que el Fe es un estabilizador betaógeno más fuerte que el Mo o el V.

### 1.1.4 Transformaciones de no equilibrio

El polimorfismo del Ti permite que sus aleaciones puedan ser tratadas térmicamente, y mediante el empleo de diferentes elementos de aleación, se pueden diseñar microestructuras en las que se estabilice la fase  $\beta$  a temperatura ambiente, consiguiendo distintas propiedades en el material.

La fase  $\beta$  puede ser retenida de forma metaestable tras un enfriamiento rápido desde la región  $\beta$ . La cantidad de fase  $\beta$  metaestable obtenida tras el temple depende de la composición de la aleación, pudiendo descomponerse totalmente en otras fases metaestables [10, 11, 13]. Estas fases son:

- **Martensita  $\alpha'$**  (hexagonal)
- **Martensita  $\alpha''$**  (ortorrómbica)
- **Martensita  $\alpha'''$**  (ortorrómbica)
  
- **Fase  $\omega$  atermia** (trigonal, o hexagonal no compacta)
- **Fase  $\omega$  isoterma** (trigonal o hexagonal no compacta)
- **Fase  $\beta'$**  (cúbica centrada en el cuerpo, también llamada  $\beta_1$  o  $\beta_{lean}$ )

Las fases martensíticas se forman tras el temple de aleaciones con concentración baja-media de elementos de aleación estabilizadores de la fase  $\beta$ . Con mayor concentración de elementos de aleación betaógenos, se puede retener la fase  $\beta$ , parcial o totalmente de forma metaestable, sin formarse martensita. La división entre los dos tipos de comportamiento viene determinada por la línea de inicio de transformación martensítica ( $M_s$ ), indicada en la Figura 1.8. Si la aleación contiene suficiente contenido de elemento estabilizador betaógeno para llevar la línea  $M_s$  hasta una temperatura por debajo de la temperatura ambiente, entonces se puede obtener una microestructura completamente  $\beta$ .

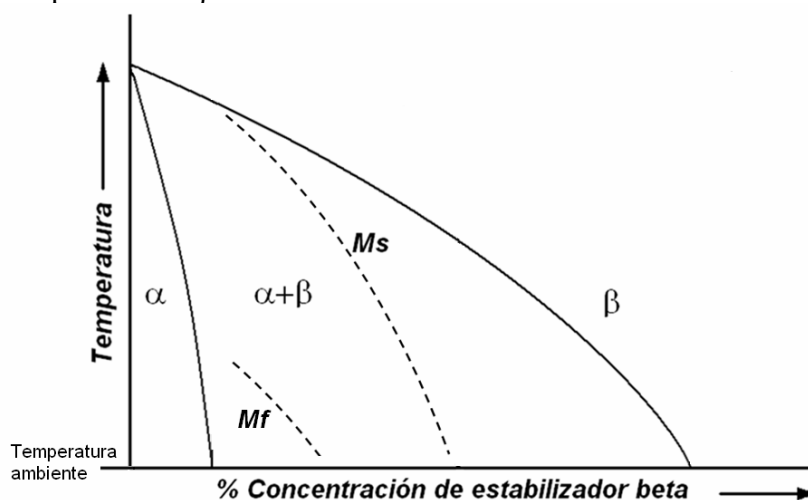


Figura 1.8: Esquema de un diagrama de fases con las líneas de inicio ( $M_s$ ) y fin ( $M_f$ ) de la transformación martensítica [10]

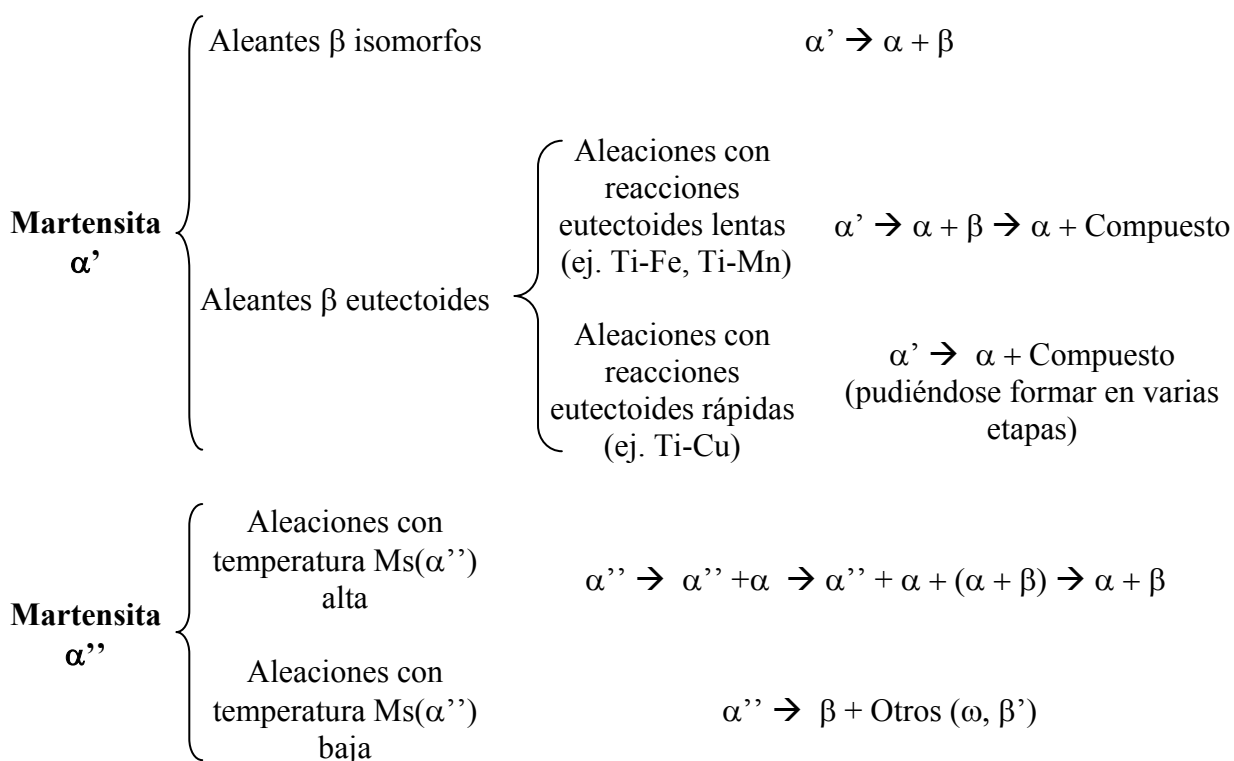
La transformación martensítica en el Ti no tiene el mismo efecto endurecedor que la transformación martensítica en el Fe, debido a que la martensita del Ti no produce tanta distorsión en la red cristalina. En general, la transformación martensítica del Ti no fragiliza el material, pero incrementa ligeramente la resistencia en comparación con la fase  $\alpha$ . La microestructura martensítica se caracteriza por tener una estructura de cesta muy fina, compuesta por agujas que se forman en el proceso de nucleación sin difusión.

El tipo de martensita más común se denomina  $\alpha'$ , con estructura hexagonal y con la misma orientación que tiene  $\alpha$  con respecto a  $\beta$ , por lo que en ocasiones es difícil de distinguir de la fase  $\alpha$  acicular. Se presenta en dos morfologías: masiva (*‘massive, lath, packet’*) y acicular. La martensita masiva sólo se produce en Ti puro, en aleaciones muy diluidas, y en aleaciones con una temperatura de transformación martensítica muy elevada. Se caracteriza por tener regiones grandes irregulares (50-100 $\mu\text{m}$ ), que contienen paquetes de láminas  $\alpha$  muy finas (0.5-1 $\mu\text{m}$ ) prácticamente paralelas que pertenecen a la misma variante de la relación de Burgers. La martensita acicular consiste en una mezcla íntima de láminas  $\alpha$ , siendo cada una de diferente variante de la relación de Burgers [13].

Según se incrementa el contenido de elementos de aleación, la estructura de la martensita se distorsiona, pierde su simetría hexagonal y adquiere estructura ortorrómbica, dando lugar a un segundo tipo de martensita denominado  $\alpha''$ .

Existe un tercer tipo de martensita, poco común,  $\alpha'''$ , ortorrómbica como la martensita  $\alpha''$ , pero que difiere en sus parámetros de red [10].

Las aleaciones templadas se suelen tratar térmicamente para descomponer las fases retenidas. Este tratamiento se denomina revenido (*‘tempering’*) cuando se trata de transformar la martensita, y maduración (*‘ageing’*) cuando el objetivo es descomponer la fase  $\beta$  retenida. Las secuencias de descomposición de las fases martensíticas  $\alpha'$  y  $\alpha''$  durante su revenido se muestran en el siguiente esquema. Dependiendo del tipo de aleante se producen distintas secuencias de descomposición [10].



El segundo bloque de estructuras de no equilibrio está formado por las dos variantes de la fase  $\omega$ , que puede aparecer como atermo o isoterma. La fase  $\omega$  ha atraído especial atención debido a que su presencia puede causar una seria fragilización de la aleación. El esquema de las regiones de estabilidad de ambos tipos de  $\omega$  se muestra en la Figura 1.9.

En las aleaciones donde la transformación martensítica está inhibida, la fase  $\beta$  se descompone atómicamente tras el temple, formándose la fase  $\omega$  atermo, que forma una dispersión de partículas extremadamente finas (2-4nm). La fase  $\omega$  atermo tiene simetría trigonal en aleaciones en las que la fase  $\beta$  está fuertemente estabilizada, mientras que tiene estructura hexagonal (no compacta) en aleaciones menos ricas en elementos betágenos. La transición de hexagonal a trigonal es una función continua que depende del contenido de aleantes [13].

Es más común que la fase  $\omega$  precipite isotérmicamente (fase  $\omega$  isoterma) durante los tratamientos de maduración de la fase  $\beta$  metaestable, en el rango de 100°C a 500°C (región con las fases  $\omega+\beta$ ). La fase  $\omega$  isoterma tiene la misma estructura que la fase  $\omega$  atermo, pero es más pobre en aleantes respecto a la fase  $\beta$ .

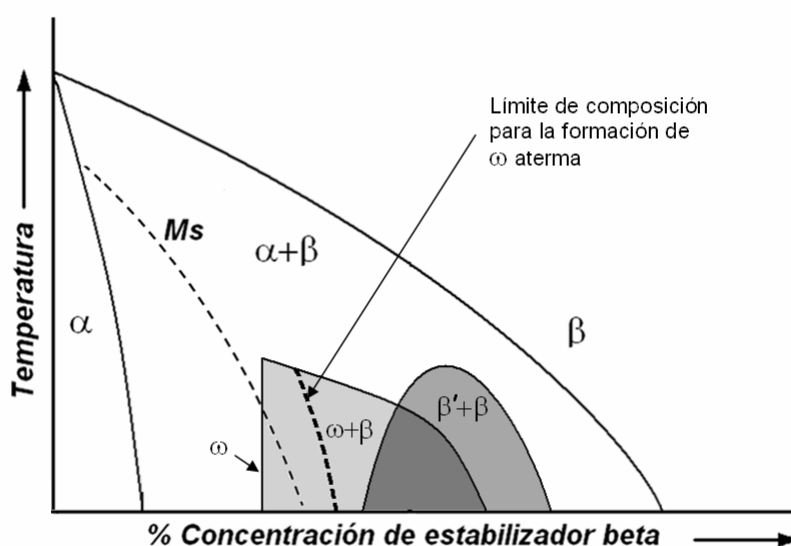


Figura 1.9: Esquema con las regiones de estabilidad de las fases  $\omega$ ,  $\beta$  y  $\beta'$  [10]

La fase  $\beta'$  proviene de la desestabilización de la fase  $\beta$  en dos fases cúbicas (BCC) con diferente composición. Aunque esta fase se produce en un gran número de aleaciones, ha recibido menos atención que la fase  $\omega$  por no considerarse importante en las aleaciones comerciales. Las fases que se forman en la descomposición de  $\beta$  son  $\beta$  (matriz) y  $\beta'$  donde  $\beta$  se enriquece y  $\beta'$  se empobrece en aleantes. La fase  $\beta'$  aparece en forma de precipitados dispersos en una matriz  $\beta$  enriquecida en aleantes, presentando una estructura cristalina distorsionada con respecto a la matriz. En ocasiones estas fases de descomposición se denominan  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , o también  $\beta_{lean}$  y  $\beta_{rich}$ .

Puede afirmarse, en resumen, que en las aleaciones con alta concentración de aleantes, se forman partículas metaestables denominadas  $\beta'$ , con estructura BCC y poca distorsión de la red cristalina, mientras que en las aleaciones menos concentradas, la distorsión que se produce en la red es mayor, y las partículas metaestables consisten en  $\omega$  isoterma, con simetría hexagonal.

Las diferentes secuencias de descomposición de la fase  $\beta$  se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3: Esquema de las diferentes secuencias de descomposición de la fase  $\beta$  [10]

Aleaciones	Rango de temperaturas	Secuencia de descomposición
Contenido medio de aleantes	100-500°C	$\beta \rightarrow \omega + \beta \rightarrow \alpha + \beta$
Contenido alto de aleantes	200-500°C	$\beta \rightarrow \beta' + \beta \rightarrow \alpha + \beta$
	>500°C	$\beta \rightarrow \alpha + \beta$

### 1.1.5 Clasificación de las aleaciones

Las aleaciones de Ti se clasifican fundamentalmente en tres tipos:  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  y  $\beta$ . Es importante destacar que la clasificación de las aleaciones no se realiza en base a la proporción de fases presentes en la microestructura. Esta clasificación sería confusa, ya que para una misma composición y distinto tratamiento térmico, se pueden obtener diferentes microestructuras, pudiendo variar la cantidad de fases  $\alpha$  y  $\beta$  en la aleación y, por tanto, la clasificación para una misma aleación. Por ello, el criterio de clasificación de las aleaciones de Ti se basa en la respuesta que tienen a los tratamientos térmicos [12, 13]. Para ilustrar la clasificación de las aleaciones de Ti se suele emplear un diagrama de fases esquemático como el de la Figura 1.10, donde se representa el efecto de un elemento estabilizador de la fase  $\beta$ . Las aleaciones  $\alpha$  comprenden las variedades de Ti puro comercial y las aleaciones que contienen exclusivamente elementos de aleación alfégenos o neutros. Cuando se introducen intencionadamente pequeñas cantidades de elementos betágenos, las aleaciones se denominan cuasi- $\alpha$ , y tienen un comportamiento parecido al de las aleaciones  $\alpha$ . Las aleaciones  $\alpha+\beta$  tienen un mayor contenido de elementos betágenos y se caracterizan porque se transforman martensíticamente durante un enfriamiento rápido desde la región  $\beta$  hasta temperatura ambiente. Por último, las aleaciones  $\beta$  se caracterizan porque retienen la fase  $\beta$  tras un enfriamiento rápido pero no sufren transformación martensítica. Las aleaciones  $\beta$  tienen un mayor contenido de elementos betágenos que las  $\alpha+\beta$  y, dependiendo de la concentración de estos, la aleación  $\beta$  resultante será estable o metaestable. Actualmente las aleaciones  $\beta$  comerciales son metaestables, lo que significa que tienden a precipitar fase  $\alpha$  y, en condiciones de equilibrio, pueden contener incluso más de un 50% en volumen de  $\alpha$ . La cinética de la transformación de la aleación determina los rangos de temperaturas donde ésta puede trabajar en servicio sin riesgo de experimentar cambios microestructurales.

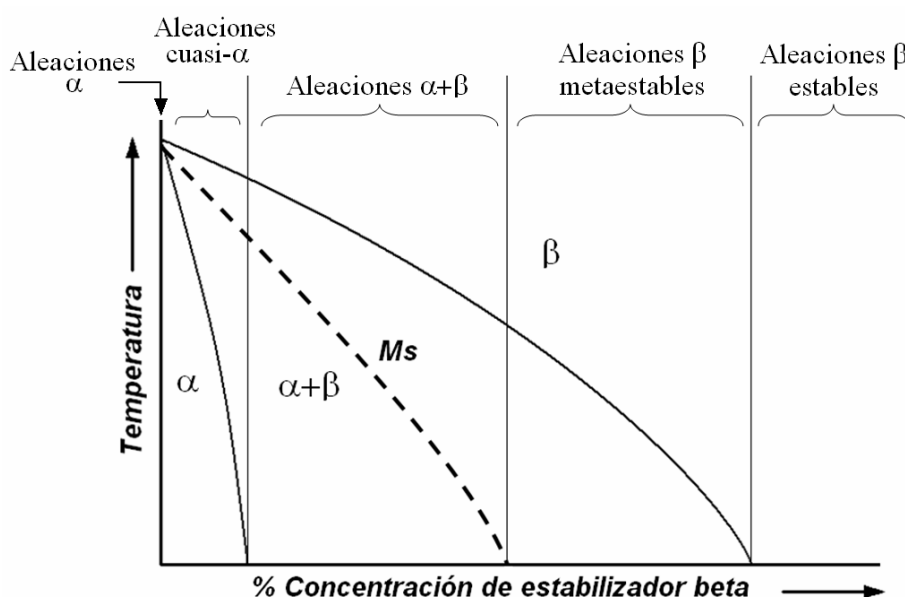


Figura 1.10: Esquema adaptado de la clasificación de las aleaciones de Ti [12, 13]



Las **aleaciones  $\alpha$**  se suelen emplear en ambientes criogénicos por poseer una baja temperatura de transición dúctil-frágil. Además tienen una buena resistencia a fluencia y buena soldabilidad por no presentar respuesta al tratamiento térmico. Una de las desventajas principales es que son difíciles de conformar, especialmente por debajo de la temperatura de transición beta.

Las **aleaciones  $\alpha+\beta$**  pueden contener volúmenes entre el 5% y el 40% de fase  $\beta$  a temperatura ambiente. La proporción de fase  $\beta$  depende fundamentalmente de dos factores: cantidad de agentes estabilizadores y tratamiento térmico empleado. Las aleaciones  $\alpha+\beta$  son endurecibles por un tratamiento de solubilización, temple y maduración. El endurecimiento de las aleaciones se produce por la formación de fases martensíticas (denominadas  $\alpha'$  y  $\alpha''$ ) o por la retención de fase  $\beta$  a temperatura ambiente. En una primera etapa se calienta el material hasta la región  $\alpha+\beta$ , y se temple en aceite o agua, obteniendo fase  $\beta$  retenida o transformada en martensita. Posteriormente se realiza un tratamiento de maduración para precipitar la fase  $\alpha$  a partir de la martensita y de la fase  $\beta$  supersaturada. Las aleaciones  $\alpha+\beta$  tienen una resistencia media-alta, y entre ellas destaca la aleación Ti-6Al-4V, que es la aleación de Ti más empleada.

Las **aleaciones  $\beta$**  tienen una alta capacidad de ser endurecidas, obteniendo la fase  $\beta$  completamente retenida tras el enfriamiento en aire en secciones estrechas o tras el temple en agua en secciones gruesas. El tratamiento de solubilización, temple y maduración de estas aleaciones aumenta la resistencia del material por transformación parcial de la fase beta en alfa, formando partículas alfa finamente dispersas en la fase  $\beta$  retenida. Tras el tratamiento de solubilización y antes de la maduración (100% de fase  $\beta$  retenida) la aleación tiene cierta ductilidad, una relativa baja resistencia y una excelente capacidad para la deformación plástica. En esta condición, las aleaciones beta no son adecuadas para trabajar a altas temperaturas, ya que pueden precipitar fase  $\alpha$ , por lo que es necesario un tratamiento previo de estabilización o de sobre-envejecimiento. El trabajo en frío o el calentamiento a temperaturas moderadas puede provocar una cierta transformación de la fase  $\beta$  en  $\alpha$ . Dentro de las aleaciones comerciales, sólo existen aleaciones beta metaestables y, por simplicidad, se las denomina aleaciones beta.

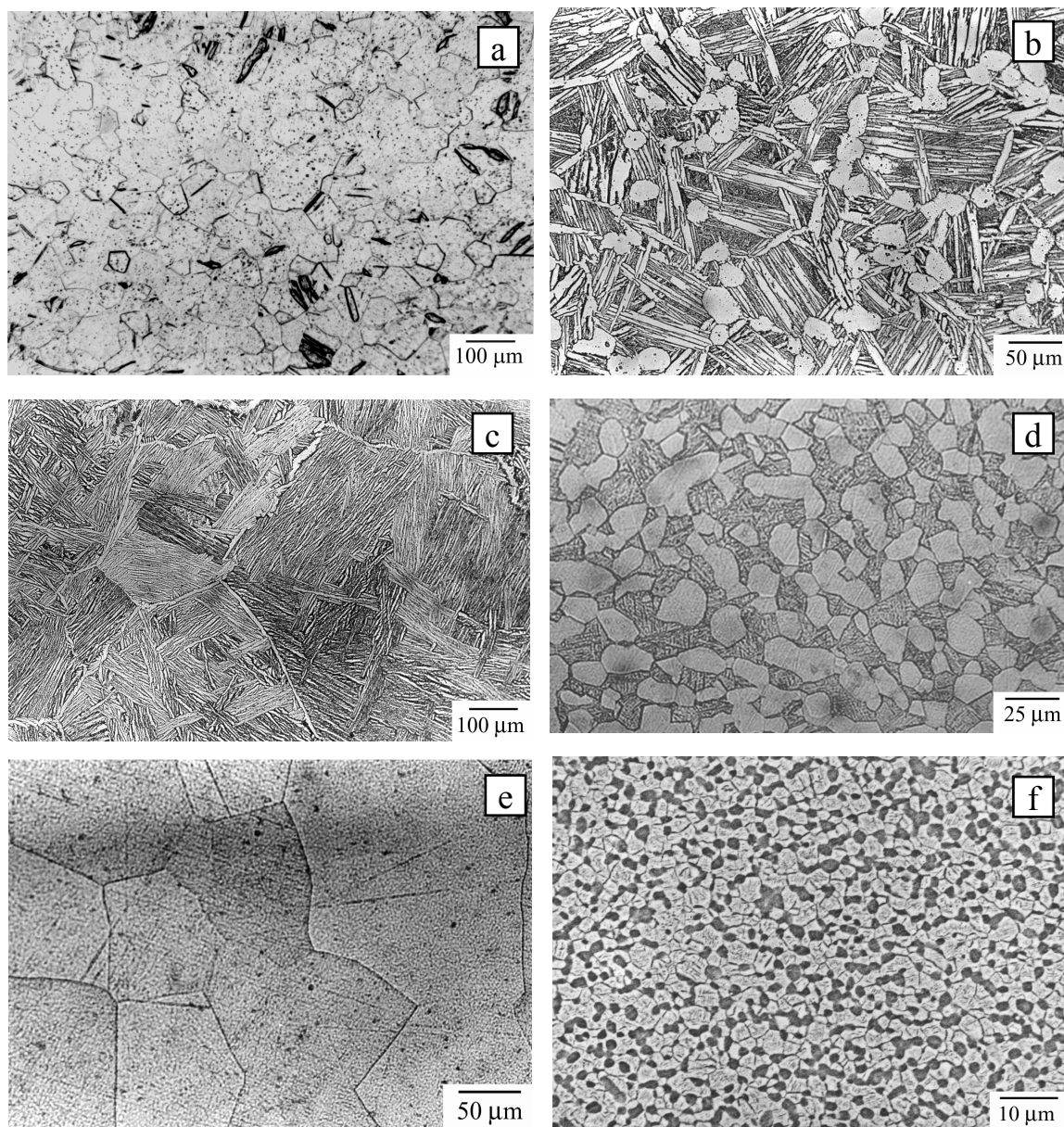
El resumen de las características de los diferentes tipos de aleaciones de Ti se muestra en la Tabla 1.4.

**Tabla 1.4: Características de los distintos tipos de aleación de Ti**

$\alpha$	$\alpha+\beta$	$\beta$
Alfa, cuasi-alfa	Alfa + beta	Beta
<ul style="list-style-type: none"> <li>- No admiten tratamiento térmico</li> <li>- Son los que mejor pueden soldarse               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Resistencia baja – media</li> </ul> </li> <li>- Empleo en ambientes criogénicos</li> <li>- La mayor resistencia a corrosión               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta resistencia a fluencia</li> <li>- Difícil conformado</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Son tratables térmicamente</li> <li>- La mayoría son soldables               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Resistencia media – alta</li> </ul> </li> <li>- Fases <math>\alpha</math> y <math>\beta</math> a temperatura ambiente               <ul style="list-style-type: none"> <li>- La más empleada Ti-6Al-4V</li> <li>- Conformado en frío limitado</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Densidad incrementada un 7-10%               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Tratables térmicamente</li> <li>- Soldables</li> <li>- Altas resistencias</li> <li>- Excelente formabilidad</li> </ul> </li> </ul>

Como se ha indicado, la microestructura que se forma en cada tipo de aleación es muy dependiente del tratamiento térmico llevado a cabo. Por ello, a partir de una microestructura no es inmediato clasificar el tipo de aleación de Ti. De manera simplificada, existen tres tipos de microestructura dependiendo de la composición y del tratamiento térmico llevado a cabo. En la Figura 1.11 se muestran algunos ejemplos [17]. El primer tipo de microestructura es la equiaxial, como las mostradas en las figuras (a) y (e). La imagen (a) muestra una microestructura correspondiente a Ti puro comercial, con granos de fase  $\alpha$  equiaxiales, mientras que la imagen (b)

pertenece a una aleación  $\beta$  templada, mostrando granos equiaxiales de fase  $\beta$ . El segundo tipo de microestructura, muy típica en aleaciones de Ti, es laminar, también llamada estructura de cesta o Widmanstätten, como la mostrada en la imagen (c). Esta microestructura se caracteriza por estar formada por láminas  $\alpha$ , que se extienden por el interior y por los bordes de lo que fueron los granos  $\beta$ . La fase  $\beta$  queda retenida entre las láminas de  $\alpha$ . El tercer tipo de microestructura es la bimodal, como la mostrada en las figuras (b) y (d), donde existe una fase  $\alpha$  primaria equiaxial, y fase  $\alpha$  formando láminas separadas por  $\beta$  retenida. La microestructura de la imagen (f) es un tipo entre la equiaxial y la bimodal, con granos equiaxiales de  $\alpha$  y zonas equiaxiales laminares [13, 18].



**Figura 1.11: Ejemplo de microestructuras de aleaciones de Ti [17]**

**(a) Ti puro comercial, tratado a 675°C durante 1h, enfriado en aire**

**(b) Aleación cuasi- $\alpha$  (Ti-5.5Al-4Zr-4Sn-1Nb-0.6C-0.5Mo-0.35Si) – Tratada a 1030°C-2h enfriada en aire, y tratada a 700°C-2h enfriada en aire**

**(c) Aleación  $\alpha+\beta$  (Ti-6Al-4V) – Tratada en región  $\beta$  a 1020°C- 20 min – enfriada en horno**

**(d) Aleación  $\alpha+\beta$  (Ti-6Al-4V) – Tratada en región  $\alpha+\beta$  a 960°C- 60 min – enfriada al aire**

**(e) Aleación  $\beta$  (Ti-10V-2Fe-3Al) – Tratada en región  $\beta$  a 820°C – 8h y templada en agua**

**(f) Aleación  $\beta$  (Ti-10V-2Fe-3Al) – Tratada en región  $\alpha+\beta$  a 700°C-8h templada en agua, Tratada a 600°C-4h- enfriada en agua**

### 1.1.6 Aleaciones comerciales

En la Tabla 1.5 se muestran algunas propiedades mecánicas de las variedades comerciales de Ti puro, junto con el límite de impurezas. Se puede observar que las propiedades mecánicas presentan una fuerte dependencia con la cantidad de impurezas, lo que da lugar a las distintas variedades de Ti comercial (*'Ti CP grades', 'Commercially pure Ti'*). Es interesante señalar que el contenido de impurezas de N, C, H y Fe está muy limitado en todas las aleaciones, mientras que el oxígeno varía, y a veces es añadido intencionadamente a partir de TiO<sub>2</sub> para aumentar la resistencia del material.

**Tabla 1.5: Propiedades mecánicas y límite de impurezas para las variedades de Ti puro comercial [8, 19]**

Designación ASTM	Propiedades mecánicas					Límite de impurezas %wt				
	Resistencia (mín) [MPa]	Límite elástico (mín) [MPa]	Deform. (%)	Dureza HB	Módulo elástico [GPa]	N (máx)	C (máx)	H (máx)	Fe (máx)	O (máx)
<b>Ti CP Grade 1</b>	240	170	30	120	102.7	0.03	0.10	0.015	0.20	0.18
<b>Ti CP Grade 2</b>	340	280	28	200	102.7	0.03	0.10	0.015	0.30	0.25
<b>Ti CP Grade 3</b>	450	380	25	225	103.4	0.05	0.10	0.015	0.30	0.35
<b>Ti CP Grade 4</b>	550	480	20	265	104.1	0.05	0.10	0.015	0.50	0.40

La Tabla 1.6 muestra algunos ejemplos de aleaciones comerciales de Ti. Con mucha frecuencia, se especifican las propiedades de la aleación respecto a su estado recocido; sin embargo, las aleaciones suelen ser tratadas térmicamente para mejorar sus propiedades mecánicas.

**Tabla 1.6: Propiedades mecánicas de algunas aleaciones comerciales de Ti a temperatura ambiente**

Tipo de aleación	Designación	Estado	Resistencia (mín) [MPa]	Límite elástico (mín) [MPa]	Deform. (%)	Dureza	Módulo elástico [GPa]
<b>α cuasi-α</b>	Ti-5Al-2.5Sn	Recocido	790	760	16	36 HRC	110
	Ti-8Al-1Mo-1V	Recocido	900	830	15	35 HRC	124
<b>α+β</b>	Ti-3Al-2.5V	Recocido	620	520	20	-	107
	Ti-6Al-4V	Recocido	900	830	14	36 HRC	114
		STM	1172	1103	10	41 HRC	-
	Ti-8Mn	Recocido	860	760	15	-	113
<b>β</b>	Ti-13V-11Cr-3Al	STM	1170	1103	8	40 HRC	101
	Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	STM	1170	1103	8	40 HRC	107
	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	STM	1448	1379	7	42 HRC	106

\* STM= Solubilización+temple+maduración

La aleación Ti-6Al-4V es la más versátil, y representa más de un 50% del total del Ti empleado. Las aplicaciones aeronáuticas consumen el 80% de esta aleación, seguida de lejos por las aplicaciones médicas (3%) y por aplicaciones en la industria química [11].

La aleación Ti-6Al-4V generalmente se procesa mediante forja (ver apartado 1.2.3.1), que es con la técnica con la que se obtienen mejores propiedades mecánicas en el material. Aunque la aleación Ti-6Al-4V tiene excelentes características para ser colada, sin embargo, la alta

reactividad del Ti en estado líquido hace que existan pocas instalaciones capaces de realizar el proceso. El coste de la colada de Ti-6Al-4V es de dos a tres veces el coste de la colada de superaleaciones, y las propiedades mecánicas que se obtienen son ligeramente inferiores a las de los materiales forjados [11]. La aleación se suele emplear en su estado de recocido (*'mill-annealed'*), aunque también se realizan tratamientos de solubilización, temple y maduración para aumentar su resistencia.

### 1.1.7 Aleaciones de bajo coste. Introducción de Fe

Actualmente existen algunas aleaciones comerciales [11] que han sido desarrolladas como alternativas más económicas a la aleación Ti-6Al-4V. En la Tabla 1.7 se muestran algunas de estas aleaciones junto con sus propiedades mecánicas. Un buen ejemplo es la aleación RMI Low-cost Alloy Ti-6.4Al-1.2Fe, en la que se emplea Fe para sustituir el costoso vanadio de la composición del material. Casos similares se presentan con las aleaciones TIMETAL 62S (Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si) y Tikrutan LT35 (Ti-5Al-2.5Fe), esta última diseñada para aplicaciones biomédicas. La aleación TIMETAL LCB (Ti-1.5Al-5.5Fe-6.8Mo) fue desarrollada específicamente para los muelles de la suspensión de automóviles [20], y es un ejemplo de aleación de bajo coste en la que se emplean materiales de partida económicos para obtener la composición de la aleación. La utilización de ferroaleaciones (Fe-Mo), habitualmente empleadas para formular aceros, permite disminuir el coste de la aleación a pesar de introducir un elemento muy costoso como es el Mo. De esta manera se aprovechan las economías de escala que existen en la industria del acero.

**Tabla 1.7: Propiedades mecánicas de algunas aleaciones de bajo coste**

Aleación	Composición	Estado*	Resistencia [MPa]	Deform. (%)	Ref.
RMI Low-cost alloy	Ti-6.4Al-1.2Fe	Recocido	965	20	[11]
TIMETAL-62S	Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si	Recocido	895	10	[11]
		STM	1055	-	
Tikrutan LT35	Ti-5Al-2.5Fe	Recocido	780	8	[11]
		STM	955	14	
TIMETAL LCB	Ti-1.5Al-5.5Fe-6.8Mo	ST	1020	13	[20]
		STM	1296	6	

\* STM= solubilización+temple+ maduración, ST=solubilización+temple

Además, existen aleaciones con algún contenido de Fe o Cr, que se detallan a continuación [11].

- Ti-6-22-22S (Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.25Si)
- Ti-15A (Ti-5Al-1.5Fe-1.4Cr-1.2Mo)
- Ti-2Fe-2Cr-2Mo
- Beta-CEZ (Ti-5Al-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1Fe)
- Ti-17 (Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr)

El empleo de elementos de aleación como el Fe y el Cr ha sido propuesto por la industria del Ti y por algunos estudios para diseñar aleaciones de Ti de bajo coste [21-39].

Una de las restricciones para aumentar el contenido de Fe de la aleación, es la posible precipitación del intermetálico TiFe, que produciría la fragilización del material. Distintos autores han concluido que la formación de este intermetálico es muy lenta, no observándose descomposición eutectoide en muestras recocidas a 600°C durante 30 días [40], y teniendo sólo evidencia de la descomposición en materiales con un 18% de Fe recocidas a 550°C durante un mes. Majita [36] tampoco observó la formación de intermetálico en muestras Ti-2Fe y Ti-4Fe templadas desde la región  $\alpha+\beta$ , y revenidas a 640°C durante 30 días. Otros autores [39], sí han detectado una ligera descomposición eutectoide tras tratar las muestras a 550°C durante 24 horas, sin poder atribuir la pérdida de ductilidad a la simple formación del intermetálico. La reacción eutectoide Ti-Cr también es muy lenta, observándose la descomposición en aleaciones con más del 12% de Cr tras recocidos a 650°C durante 13 días [40]. En ambos sistemas Ti-Fe y Ti-Cr, la presencia de oxígeno parece acelerar la reacción eutectoide.

Las aleaciones de bajo coste que se emplean actualmente tienen un contenido máximo del 5,5% en peso de Fe para evitar la posible aparición de intermetálicos que fragilizarían la microestructura. Además, la introducción de Fe dificulta el procesamiento convencional de las aleaciones al producirse segregación de los metales durante la fusión de la aleación. El procesamiento pulvimetalúrgico de la aleación evita este último problema.

Otro límite para diseñar la composición de las aleaciones es la posible formación de fase  $\omega$  (aterma e isoterma), cuya presencia produce la fragilización de los materiales. El Fe tiene muy baja solubilidad en la fase  $\alpha$  del Ti, por lo que el endurecimiento por solución sólida se produce en la fase  $\beta$ , mientras la fase  $\alpha$  no endurece, quedando prácticamente sin alear [39]. Contenidos de Fe superiores al 4% permiten estabilizar totalmente la fase  $\beta$  tras el temple. En general, la fase  $\beta$  es más estable con mayores contenidos de Fe, por lo que la descomposición de  $\beta$  en la fase  $\omega$  se puede inhibir aumentando el contenido de Fe. Con contenidos de Fe entre el 4% y el 5%, no se puede suprimir completamente la formación de fase  $\omega$  atherma, incluso con un temple rápido [39]. Otros autores han situado el rango de estabilidad de la fase  $\omega$  atherma en aleaciones con contenidos de Fe entre el 2,7% y el 5% [41]. Tras templar en agua las aleaciones desde 1100°C, Fedotov [42] observó la aparición de fase  $\omega$  atherma con composiciones Ti-5Fe, mientras que no encontró fase  $\omega$  en la composición Ti-8Fe, estabilizándose completamente la fase  $\beta$  para dicha composición. Tras el temple, observo que un recocido en el rango 200°C-350°C producía la formación de fase  $\omega$  isoterma en ambas composiciones. A mayores temperaturas, entre 350°C y 490°C observó que disminuía la concentración de fase  $\omega$  al producirse una reacción inversa  $\omega \rightarrow \beta$  endotérmica, junto con la descomposición de la fase  $\beta$  en dos soluciones sólidas ( $\beta$  enriquecida y  $\beta$  empobrecida). A mayores temperaturas se produce la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  tanto en las aleaciones Ti-5Fe (intervalo 485°C-500°C), como en las aleaciones Ti-8Fe (intervalo 495°C-510°C). Odinokova [43] estableció una composición crítica cercana al 6% en la que se produce descomposición de la fase  $\beta$  durante el enfriamiento. En la Tabla 1.8 se muestran los resultados obtenidos por Odinokova para distintos tratamientos térmicos aplicados en distintas composiciones Ti-xFe.

Tabla 1.8: Fases presentes para distintas composiciones hipoeutectoides Ti-xFe según Odínokova [43]

Composición %wt Fe	Tratamiento térmico	Dureza HV	Composición de fases (Rayos-X)	Parámetro de red de $\beta$ [Å]
0,1	Recocido (100°C/h)	207	$\alpha$ , TiFe, $\beta$	3,19-3,20
1,0		220		3,19-3,20
6,0		387		3,19
9,0		463		3,18-3,20
0,1	Normalizado	188	-	-
1,0		223	$\alpha$ , TiFe, $\beta$	3,19
6,0		688	$\beta$ , $\omega$ , $\alpha$	3,21-3,23
9,0		440	$\beta$	3,22-3,23
0,1	Temple en aceite	220	-	-
1,0		289	-	-
6,0		707	$\beta$ , $\omega$	3,20-3,22
9,0		510	$\beta$	3,22-3,23
0,1	Temple en agua	225	-	-
1,0		322	$\alpha(\alpha')$ , TiFe, $\beta$	3,19-3,20
6,0		770	$\beta$ , $\omega$	3,21-3,22
9,0		510	$\beta$	3,22-3,23

En la Figura 1.12 se muestran esquemáticamente los diagramas TTT para tres de las composiciones mostradas en la tabla anterior.

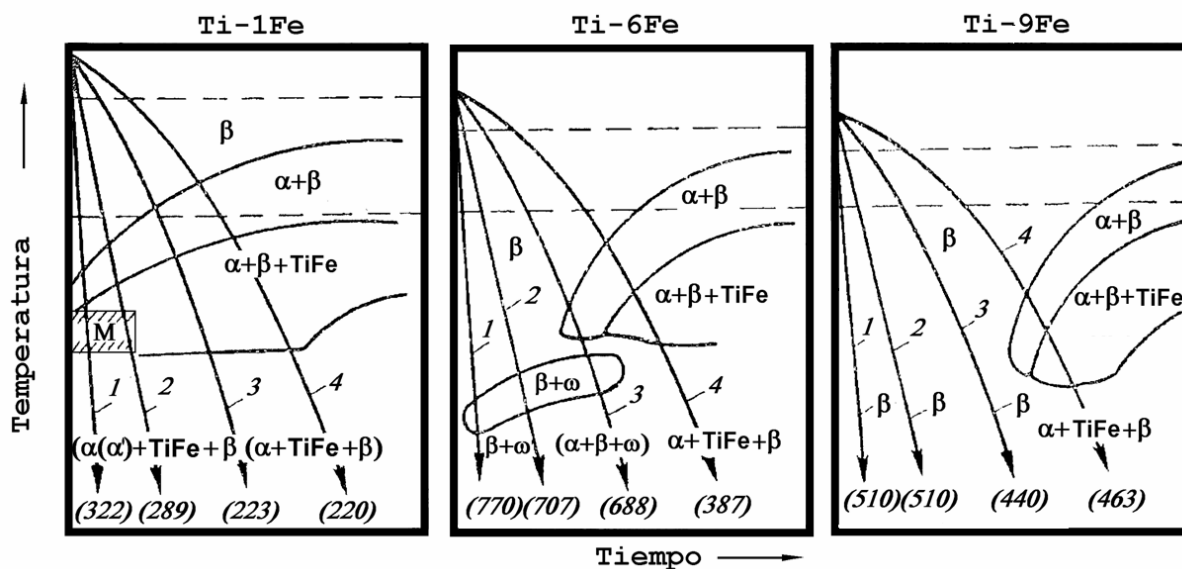


Figura 1.12: Diagramas TTT para las aleaciones Ti-1Fe, Ti-6Fe y Ti-9Fe, mostrando los valores de dureza obtenidos (HV entre paréntesis) y la composición de fases en las aleaciones según Odínokova [43].  
Enfriamiento: 1-Agua, 2- Aceite, 3- Aire, 4- en horno 100°C/hora

El objetivo de disminuir el coste de las aleaciones de Ti, no sólo se alcanza mediante el diseño de la composición, sino también mediante el empleo de técnicas de procesamiento económicas. Froes ha realizado una revisión de algunas técnicas para el procesamiento de materiales ligeros [44], destacando el procesamiento pulvimetalúrgico (ver apartado 1.2.4.) como una tecnología óptima para el procesamiento del Ti de bajo coste. Saito ha definido algunos criterios para el desarrollo de materiales compuesto base Ti por vía pulvimetalúrgica, tratando de reducir costes mediante la eliminación de etapas de post-procesado de los materiales y con aplicación directa en la industria de la automoción. De esta manera ha diseñado un material compuesto Ti-10%vol TiB, con matriz de Ti-6Al-4V y Ti-8Al-1Mo, eliminando la necesidad de tratamientos de endurecimiento superficial, y aumentando el módulo del material por medio del refuerzo [45]. Otros autores han estudiado composiciones comerciales como la Ti-1100, Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Fe y otras aleaciones y materiales compuestos, procesados por técnicas pulvimetalúrgicas de bajo coste [23, 46-50]. Liu ha diseñado composiciones Ti-xFe con un contenido de Fe hasta el 5% en peso, procesando los materiales por vía pulvimetalúrgica, así como materiales compuestos Ti-TiC [22].

Froes y Friedrich han estudiado la introducción del Ti en el sector de la automoción y han establecido un precio máximo del producto fabricado entre 6\$ y 10\$ por kilo, para lograr la introducción del Ti en la industria del automóvil de consumo [51, 52].

### 1.1.8 Aplicaciones del Ti. Sector de la automoción

En la actualidad las distintas aleaciones de Ti se emplean fundamentalmente en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales. Sin embargo, el Ti también se encuentra en componentes del automóvil, equipamiento deportivo, prótesis e implantes médicos, y otros, como muestra la Tabla 1.9. Las aplicaciones médicas representan un mercado potencial muy importante para el Ti, ya que éste ofrece propiedades muy interesantes y el coste del material no es un factor clave para su selección en este sector [9, 53]. En numerosas ocasiones la selección del Ti puede obedecer a cuestiones menos técnicas, donde la buena imagen del Ti se emplea como reclamo en productos de consumo como relojes, artículos de joyería, máquinas de afeitar o raquetas de padel. La ingeniería del marketing hace que algunos de estos artículos sólo contengan Ti en el nombre comercial.

El criterio más común para la selección del Ti es el aumento de prestaciones que se obtiene debido a su alta resistencia específica y su excelente resistencia a corrosión, que puede justificar la disminución de costes de operación y de mantenimiento. Analizando el coste del Ti durante todo su ciclo de vida, es necesario tener en cuenta que la producción de Ti consume mayor energía y produce mayores emisiones de CO<sub>2</sub> en comparación con el derivado del empleo de acero inoxidable. Desde un punto de vista energético y medioambiental, debe considerarse la durabilidad del producto fabricado en Ti para que realmente se produzca un ahorro energético. Un ejemplo de ello es la sustitución de acero inoxidable 316 por Ti en sistemas de escape del automóvil: un sistema de escape de Ti de unos 11kg podría sustituir 40kg de acero 316, ya que el sistema fabricado en acero debe reemplazarse al menos una vez a lo largo de la vida del vehículo, al contrario que el fabricado en Ti. Realizando un balance energético global, al final de la vida del vehículo (estimada en unos 12 años), el Ti proporcionaría una reducción del consumo energético y de emisiones [54].

La utilización de Ti en intercambiadores de calor de agua marina es un ejemplo donde el Ti proporciona beneficios de operación respecto a otros materiales. Aunque la conductividad térmica del Ti es menor que la del aluminio o la del cobre, es entre un 10% y un 20% superior a la del acero inoxidable. El Ti posee una excelente resistencia a corrosión en ambiente marino, con una capa de óxido conductora que promueve la condensación y que ofrece a la vez una superficie

resistente a la adherencia de residuos. De esta manera la superficie se mantiene limpia durante más tiempo, conservando la eficiencia del intercambiador y reduciendo los gastos de mantenimiento. Además, la alta resistencia de las aleaciones de Ti hace que las paredes del intercambiador puedan ser estrechas, mejorando la eficiencia del mismo.

De todas las aplicaciones mostradas, el gran objetivo de la industria del Ti es introducirse en la industria del automóvil de consumo. Se han realizado estudios que justifican el uso del Ti en el automóvil [55], y se han publicado algunas aplicaciones posibles [51, 56]. La combinación de una densidad inferior a la de los aceros y superaleaciones, una temperatura de trabajo superior a la del aluminio y una rigidez menor que la del acero, le confieren al Ti distintas oportunidades para entrar en la industria de la automoción. Por otra parte, los protocolos medioambientales vigentes que regulan la emisión de contaminantes de los vehículos, han llevado a incrementar las prestaciones de los motores. Aunque la reducción de emisiones no ha sido un motivo suficiente que justifique un incremento de coste para reducir el peso total del vehículo, el endurecimiento de la normativa puede forzar el uso de materiales con mayores prestaciones. El peso de un vehículo influye notablemente en el consumo de combustible del mismo, lo que hace atractiva la utilización de materiales ligeros y con alta resistencia específica [57, 58]. La reducción de 100kg de peso contribuye en un ahorro de combustible de 0,46 litros por cada 100km [54]. Entre los sectores que pueden beneficiarse de la disminución de peso está el del transporte de mercancías. Normalmente, un vehículo pesado opera a su nivel máximo de carga permitido, así que una disminución de peso del vehículo permitiría aumentar la carga útil del mismo [7].

La fabricación de componentes de Ti por parte de la industria de la automoción podría estabilizar el coste de los productos de Ti, pudiendo eliminar la dependencia de los ciclos económicos de la industria aeroespacial, y disminuir el coste final mediante la creación de economías de escala.



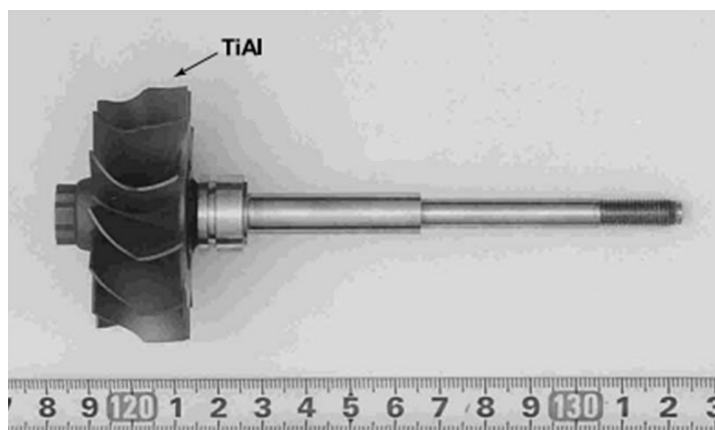
Tabla 1.9: Aplicaciones más comunes del Ti

<b>Aeronáutica /aeroespacial</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Turbinas</li> <li>- Estructuras</li> <li>- Sistemas de propulsión</li> <li>- Rotor de helicópteros</li> <li>- Tren de rodaje</li> </ul>	<b>Industria</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Intercambiadores de calor</li> <li>- Sistemas de tuberías</li> <li>- Materiales compuestos de matriz metálica</li> <li>- Bombas</li> <li>- Condensadores</li> <li>- Sistemas de desulfuración de gas</li> <li>- Turbinas de vapor</li> <li>- Alabes de turbinas</li> <li>- Alabes de ventiladores</li> <li>- Compresores</li> <li>- Sistemas de control de polución</li> <li>- Herramientas</li> </ul>
<b>Marina</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Estructuras</li> <li>- Sumergibles de alta profundidad</li> <li>- Sistemas de tuberías</li> <li>- Válvulas submarinas</li> <li>- Bombas</li> <li>- Materiales del casco</li> <li>- Sistemas de propulsión</li> <li>- Sistemas de refrigeración</li> </ul>	<b>Automoción</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Paneles de la carrocería</li> <li>- Válvulas de admisión</li> <li>- Válvulas de escape</li> <li>- Retenes de válvulas</li> <li>- Resortes de válvulas</li> <li>- Rodillos</li> <li>- Sistemas de escape</li> <li>- Ejes</li> <li>- Muelles de suspensión</li> </ul>
<b>Medicina</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Rodillas y caderas artificiales</li> <li>- Válvulas cardíacas</li> <li>- Marcapasos</li> <li>- Implantes dentales</li> <li>- Equipo farmacéutico</li> <li>- Sillas de ruedas</li> </ul>	<b>Otros</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Material deportivo</li> <li>- Palos de golf</li> <li>- Material de construcción</li> <li>- Gafas</li> <li>- Joyas</li> <li>- Relojes</li> <li>- Plumas, bolígrafos...</li> </ul>

Diversos informes muestran al Ti como candidato para la sustitución de ciertos componentes en automóviles y vehículos pesados [7, 51, 56, 59]. Entre las aplicaciones potenciales del Ti en el automóvil se encuentran:

- Bielas
- Pistones
- Pernos de pistón
- Válvulas
- Muelles de válvulas
- Retenes de muelles de válvulas
- Juntas de sellado del sistema de frenado
- Tornillos de ruedas y llantas
- Sistema de escape
- Muelles de suspensión
- Barras de protección lateral
- Turbina del turbocompresor

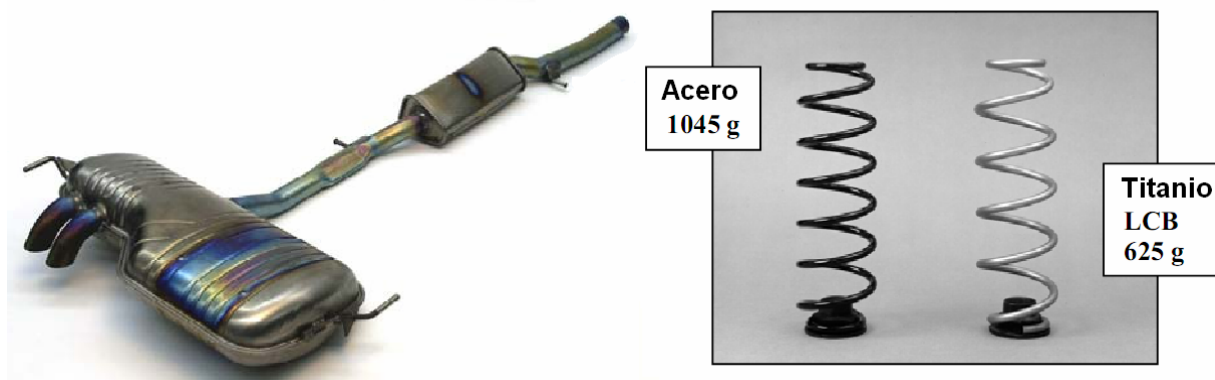
En la actualidad existen algunas aleaciones e intermetálicos de Ti empleados en la industria de la automoción. El primer ejemplo se presenta en la Figura 1.13, que muestra un componente del turbocompresor del Mitsubishi Lancer, fabricado en TiAl, intermetálico con una densidad baja ( $3,8\text{g/cm}^3$ ) que mantiene unas buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas. El componente ha sido fabricado por moldeo y posterior compactación isostática en caliente (HIP) para eliminar defectos internos [56]. El uso de Ti en las turbinas permite incrementar las revoluciones del turbopropulsor, lo que proporciona un aumento de las prestaciones del mismo.



**Figura 1.13: Componente fabricado en TiAl (moldeo+HIP) para turbo del Mitsubishi Lancer [56]**

En la Figura 1.14 se muestran dos ejemplos de aplicaciones muy prometedoras del Ti en la industria convencional del automóvil: sistemas de escape y muelles de suspensión. A la izquierda se muestra el prototipo para el sistema de escape del Volkswagen Golf 4 Motion, fabricado para su estudio en condiciones reales, y con el que se obtienen resultados satisfactorios con una reducción de peso del 50% (8,5kg) respecto al sistema de escape fabricado en acero inoxidable. Actualmente, la industria de las motocicletas es la que tiene mayor cuota de mercado en sistemas de escape fabricados en Ti.

Los sistemas de escape son una aplicación prometedora para el Ti porque, además de lograrse una reducción de peso, se aumenta la vida del componente con respecto al sistema fabricado en acero inoxidable. La resistencia a corrosión del Ti, hace que el sistema de escape sea inmune a sales de la carretera y a gases ricos en sulfuros procedentes del motor, por lo que no sería necesario reemplazar el sistema de escape en toda la vida del vehículo. Por otra parte, la modificación del sistema de escape no requiere cambios drásticos en otras partes del vehículo, por lo que su introducción resulta sencilla de implementar. Además, los materiales con las especificaciones necesarias para un sistema de escape podrían fabricarse instalaciones similares a las que ya existen para el procesado del acero.

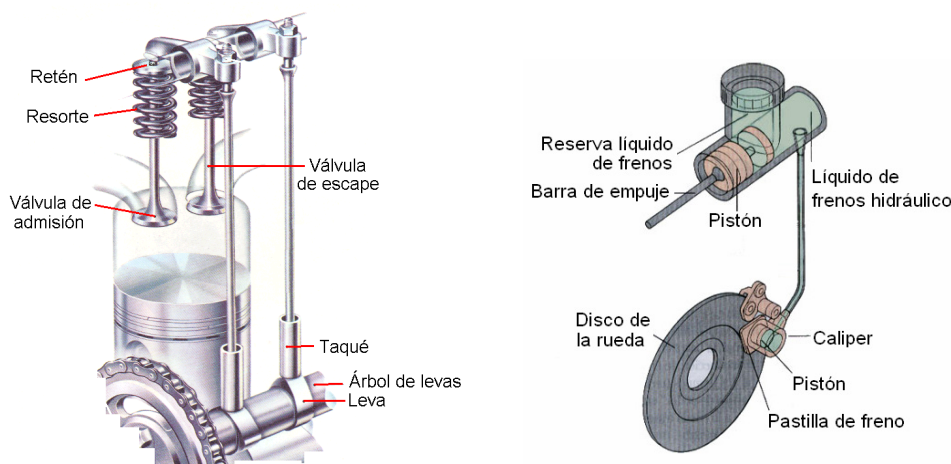


**Figura 1.14: Algunas aplicaciones actuales del Ti en la industria del automóvil [51, 52]**

A la derecha de la Figura 1.14 se muestran los muelles de suspensión montados en el Volkswagen Lupo FSI a partir del año 2000, con los que se obtiene una reducción de peso del 40% por cada amortiguador [51]. Los muelles de suspensión son otra aplicación muy interesante, ya que se puede obtener una disminución de peso entre un 35% y un 70%. En este caso, el Ti ofrece la combinación de alta resistencia específica con un módulo elástico bajo, que le permite reducir el número de espiras y el diámetro del muelle con respecto a un muelle de acero de alta resistencia. Además, los aceros de alta resistencia de los muelles convencionales requieren un recubrimiento que les protege de la corrosión, que puede dañarse en ciertas ocasiones, permitiendo que se produzcan procesos de corrosión por picadura. Adicionalmente, la introducción de muelles de Ti permite el rediseño del chasis para aumentar el espacio útil del vehículo. Con muy pocos cambios estructurales, se pueden obtener de 10 a 20kg de reducción de peso en cada vehículo mediante la sustitución de los muelles de la suspensión, lo que equivale a la reducción obtenida mediante cambios en el bloque del motor, pero a mucho menor coste [55].

Otro elemento susceptible de ser fabricado en Ti son las bielas, que ya se han empleado en vehículos de competición desde hace décadas, permitiendo reducciones de peso en comparación con los aceros. La reducción de masa contribuye a reducir fricciones en el cigüeñal y en los rodamientos, lo que permite aumentar las revoluciones del motor. Hasta la fecha, la aleación Ti-6Al-4V ha sido la más empleada para la fabricación de bielas. La combinación de bielas más ligeras, con pistones más ligeros, contribuye a la disminución de vibraciones y ruidos. El Ti es un buen candidato como material para los pistones ya que tiene un módulo de elasticidad mayor al de las aleaciones de aluminio y, además, permite temperaturas de trabajo superiores a las de éstas, que han alcanzado su límite de trabajo a las presiones a las que son sometidos los cilindros en los motores diesel de inyección directa.

El uso de Ti en el tren de válvulas (válvulas, retenes y resortes - ver Figura 1.15 izquierda) también permite mejorar el rendimiento del motor. La disminución de peso contribuye a disminuir la inercia del sistema, lo que permite aumentar las revoluciones por minuto del motor sin que la válvula deje de seguir el movimiento de la leva. Además, el uso de válvulas más ligeras disminuye las cargas en los resortes de las válvulas, lo que contribuye a mejorar la potencia y eficiencia del motor. En el Toyota Altezza (versión japonesa del Lexus IS 300), la disminución del peso de las válvulas (40%) contribuye a una reducción del 16% en la carga de los resortes, a un incremento del 10% en las revoluciones máximas del motor, una disminución de ruido de 3dB a regímenes altos, y a una reducción del 20% en el par necesario para mover el árbol de levas. Algunos desarrollos se encaminan hacia la introducción de válvulas de TiAl, con la intención de comenzar producciones a gran escala [60-63].



**Figura 1.15: Sistemas del automóvil susceptibles de albergar componentes de Ti.**  
Izquierda: tren de válvulas, Derecha: sistema de frenado

El sistema de frenado (ver Figura 1.15 derecha) también puede albergar componentes de Ti que mejoran la eficiencia del mismo, como el pistón y otros elementos del caliper. El pistón del caliper aplica la fuerza de frenado sobre la pastilla de freno, y debe actuar de barrera térmica entre la pastilla y el líquido hidráulico. Debido a la baja conductividad térmica del Ti, los pistones de algunos coches de competición se han fabricado en Ti, aumentando la tolerancia del freno a las altas temperaturas sin riesgo de dañar el líquido hidráulico. Además, el Ti es inmune a la presencia del líquido hidráulico, que tiene naturaleza corrosiva y que en ocasiones produce corrosión por picadura en algunos cilindros fabricados con acero inoxidable. El Mercedes clase S incorpora desde 2001 elementos de Ti en el sistema de frenado para evitar la corrosión. Otros componentes del sistema de frenado susceptibles de ser realizados con Ti son las juntas o cierres del circuito hidráulico. Volkswagen comenzó a producir juntas de Ti en 1999, sustituyendo juntas de aluminio que sufrían corrosión galvánica.

## **1.2 Procesado del Ti**

### **1.2.1 Consideraciones generales para el procesado del Ti**

El procesado del Ti presenta algunas dificultades técnicas, generalmente derivadas de la alta reactividad del metal. Aunque hoy en día es posible procesar el Ti en condiciones que garantizan la calidad del producto final, los procesos necesarios resultan más costosos que los correspondientes en la industria del acero.

La dificultad en su procesado aumenta a altas temperaturas, especialmente en los procesos de moldeo, donde el metal fundido tiende a reaccionar con los moldes cerámicos [64]. La alta reactividad del Ti con la mayoría de los elementos químicos, requiere que se empleen técnicas de fusión especiales, como la fusión con arco y la fusión por inducción, para evitar la introducción de impurezas en el material.

El Ti también puede contaminarse con elementos presentes en la atmósfera de trabajo debido a que presenta una elevada solubilidad de O y N en comparación a la de otros metales. Reacciona con O, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H, N, etc, por lo que es necesario emplear hornos de vacío o atmósferas inertes además de efectuar una limpieza y secado de las superficies para no afectar a las propiedades del material durante su procesado o tratamiento térmicos. Debe evitarse la presencia de aceites, huellas de manos, grasas y pinturas en la superficie. La fragilización por contaminación incrementa la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.

Por otro lado, los elementos O y N son fuertes estabilizadores de la fase alfa. El Ti absorbe el O a mayor velocidad que el N, pero este último tiene un mayor efecto endurecedor con menor concentración [65, 66]. Estos elementos contribuyen al endurecimiento por solución sólida intersticial, por lo que debe tenerse una precaución especial al calentar Ti a altas temperaturas en atmósferas no controladas. Este fenómeno aumenta la resistencia y dureza del material, mientras que reduce su resistencia a fatiga y ductilidad. La contaminación de la superficie del material produce la formación de un revestimiento de fase alfa conocido como '*alpha case*', que provoca el endurecimiento superficial del material y resulta muy abrasivo para las herramientas de mecanizado a alta velocidad, por lo que debe eliminarse mediante procesos mecánicos o químicos.

Durante el procesado del Ti debe evitarse especialmente la absorción de H, que reduce notablemente la resistencia a fatiga del material. La diferencia respecto a la oxidación es que el H no crea una superficie visible que pueda ser revisada para controlar su contaminación. Debido al alto coste de las atmósferas protectoras, los tratamientos térmicos del Ti se suelen realizar en

hornos convencionales, por lo que siempre existe presencia de H durante el procesado. El H puede proceder de la combustión incompleta de los hidrocarburos del combustible de los hornos, o bien de la descomposición del vapor de agua en los hornos eléctricos. Para evitar la absorción de H, se introduce al menos un 5% de oxígeno en la corriente de gas, disminuyendo la presión parcial de H y creando una capa protectora de óxido en el Ti que retrasa la incorporación de H en la superficie [8].

En las variedades comerciales menos puras del Ti se añaden intencionadamente Fe y O a los contenidos residuales del Ti esponja para proporcionar mayor resistencia. Por otro lado, los contenidos de C y N normalmente se mantienen al mínimo para evitar efectos de fragilización. En la Figura 1.16 se muestra la influencia del contenido de H, N y O en las propiedades mecánicas del Ti puro. Se observa que el efecto del N en el aumento de resistencia a tracción es notablemente mayor que el efecto que tienen el O y el H. Además, se produce una importante disminución de ductilidad con muy bajos contenidos de N [66].

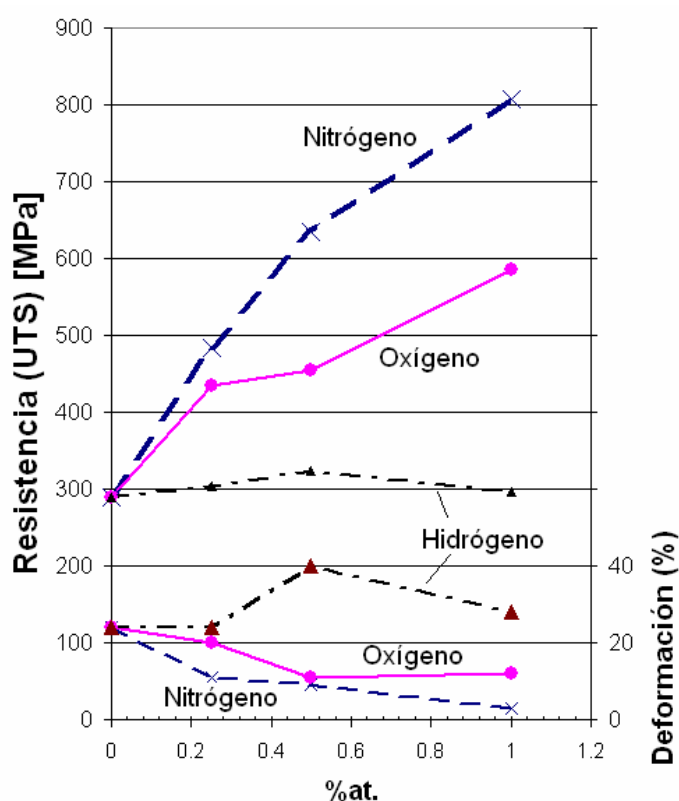


Figura 1.16: Efecto de la concentración de contaminantes en las propiedades mecánicas del Ti [66]

La alta reactividad del Ti también debe considerarse desde el punto de vista de la seguridad de los procesos de manipulación del material. En general, la manipulación de Ti debe realizarse con conocimiento de los riesgos que implica su alta reactividad, descrita en las hojas de seguridad de los productos (*'Material Safety Data Sheet' - MSDS*), para evitar riesgos de incendios o explosiones en contacto con otras sustancias, o por exposición en condiciones no apropiadas. Los accidentes más comunes acontecidos en la industria del Ti desde 1950 han sido fundamentalmente debidos a incendios del material en forma de esponja y de polvo [67]. Las principales causas han sido el almacenamiento descuidado y la manipulación realizada por operadores inexpertos. Los metales en polvo constituyen un combustible que, cuando se manipula por personal, siempre está en presencia de oxígeno, por lo que el único factor controlable es la fuente de ignición. Entre las recomendaciones de seguridad que se deben tener en cuenta en la manipulación de polvo de Ti están el evitar la suspensión de partículas de polvo en el aire, así

como cualquier acción que genere electricidad estática, cree chispas o provoque condiciones en las que se alcance la temperatura de ignición. Para ello se deben utilizar tomas de tierra, atmósferas inertes, etc [67]. Como las partículas procedentes de las esponjas son mucho más pequeñas que las partículas atomizadas, puede producirse su ignición más fácilmente y quemarse más rápidamente que otros tipos de polvo más gruesos. Al calentarse una partícula de polvo a cierta temperatura (conocida como temperatura de ignición) la masa, es tan pequeña, que puede oxidarse enteramente casi instantáneamente. La ignición de un cierto volumen de partículas finas puede ocasionar explosiones. Para el control de incendios se recomiendan extintores de polvo seco especiales para polvos metálicos. La arena seca retarda el fuego, pero no extingue el fuego en el Ti. No se recomiendan extintores de dióxido de carbono o hidrocarburos clorados, y nunca se debe aplicar agua directamente para extinguir un fuego sobre Ti.

Otros incidentes importantes que se han producido en el pasado surgen del desconocimiento sobre el diseño de los hornos, provocando serias explosiones y cobrándose vidas humanas. Los hornos refrigerados por agua suponen un riesgo debido a que las fugas de agua pueden tomar contacto con el Ti fundido, pudiendo producirse explosiones, bien por la formación de vapor o bien por la formación de H. Cuando el Ti fundido reacciona con agua, rompe la molécula de agua absorbiendo el O y liberando H, lo que incontrolado, puede resultar en una explosión [68].

El empleo de atmósferas inertes también ha provocado problemas de seguridad, causando la asfixia de los operarios en espacios confinados donde puede producirse una falta de oxígeno. Estos espacios suelen ser áreas donde hay accesos restringidos de entrada y salida, suficientemente amplios para que un operario pueda entrar dentro de la estancia a realizar tareas, pero que no está diseñado para una estancia continuada del operario. Los gases más comunes empleados en la industria del Ti son Ar, He, N, Cl y TiCl<sub>4</sub>. Los accidentes mortales más frecuentes han sido provocados por los gases Ar y N.

### **1.2.2 Procesos de obtención de Ti metálico**

Actualmente, la obtención de Ti metálico a partir de su mena es la primera barrera económica para la introducción del Ti en mercados no relacionados con la industria aeronáutica. La alta estabilidad de los óxidos de Ti limita las alternativas para reducir el mismo, por lo que actualmente el proceso Kroll es el preferido para obtener Ti metálico, a pesar de su alto coste económico.

La industria aeronáutica, principal consumidora de Ti, es conservadora, y exige procesos fiables y experimentados que garanticen la reproducibilidad y calidad del material. El impulso de nuevas tecnologías de producción de Ti parece que debe ir ligado al desarrollo de productos no vinculados a la industria aeronáutica. Lamentablemente, el alto precio del Ti impide su empleo por la industria convencional, por lo que el desarrollo de la tecnología del Ti se encuentra en un bucle en el que los avances se producen lentamente. Sin embargo, el estancamiento de la industria del Ti puede estar llegando a su fin, tal como indican los datos de producción de Ti en los últimos años. En la Figura 1.17 se muestra el reparto de los principales productores mundiales de Ti en el año 2006, y en la Figura 1.18 se representa la evolución de la producción de Ti en China en los últimos 40 años. El despunte en la producción de Ti esponja y de productos de Ti fabricados en China indica el crecimiento de la industria de consumo del Ti, que empieza a introducirse en la fabricación de productos deportivos y artículos de altas prestaciones. Las predicciones indican que China pasará de una cuota de producción mundial del 15% en 2006, a una cuota del 25% en 2010 [69].

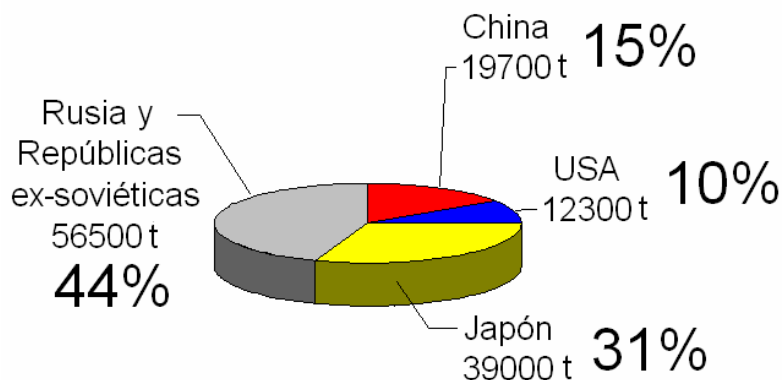


Figura 1.17: Reparto de los principales productores mundiales de Ti en 2006 [69]

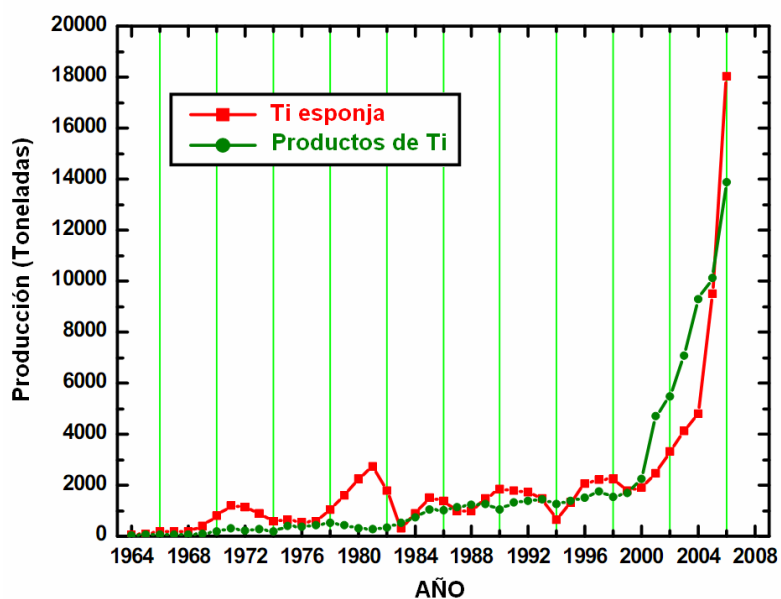


Figura 1.18: Producción de Ti en China en los últimos años [69]

A continuación se describe el proceso actual de obtención de Ti, así como algunos desarrollos llevados a cabo en los últimos años orientados a la disminución de coste en la obtención del metal.

### 1.2.2.1 Producción convencional de esponja de Ti

El proceso para obtener Ti metálico a partir de sus óxidos fue desarrollado por Kroll en el año 1937, y actualmente continúa siendo el proceso más empleado en la industria de producción de Ti (*Proceso Kroll*) [3]. El Ti metálico obtenido por este proceso es poroso y con apariencia de esponja, por lo que se le denomina ‘Ti esponja’.

La alta reactividad del Ti hace que nunca se presente en estado elemental en la naturaleza, sino que se encuentre en forma de óxidos, principalmente el rutilo y la ilmenita, que son la mena de la que parte el proceso de obtención de Ti metálico. La obtención se realiza en las siguientes etapas [13, 70]:

- 1- Cloración del óxido para producir  $\text{TiCl}_4$
- 2- Destilación del  $\text{TiCl}_4$  para purificarlo
- 3- Reducción del  $\text{TiCl}_4$  con Mg para producir Ti metálico (proceso Kroll)
- 4- Purificación del Ti metálico (esponja) para eliminar los productos secundarios
- 5- Troceado de la esponja de Ti para reducir su tamaño

La Figura 1.19 muestra un esquema de este proceso.

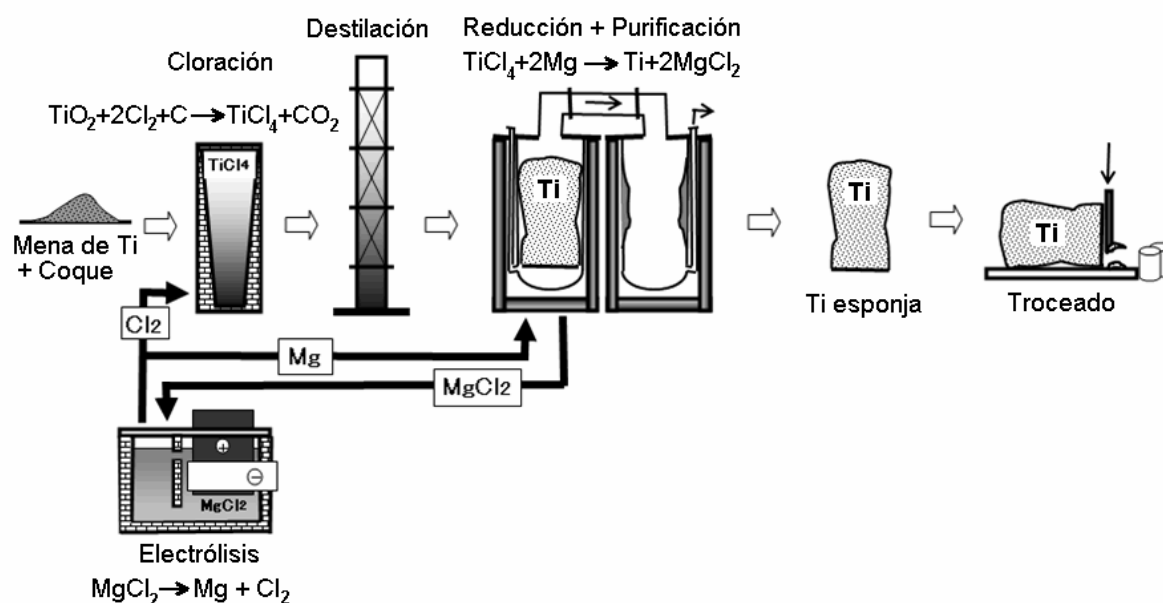
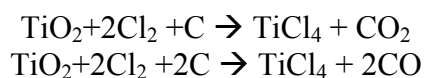


Figura 1.19: Esquema del proceso Kroll de producción de Ti esponja (*Toho-Titanium*)

El proceso parte de mineral rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) o ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) relativamente impuros. Afortunadamente, existe un mercado muy estable de  $\text{TiO}_2$ , empleado en numerosas aplicaciones industriales (principalmente pigmentos de pinturas), con un volumen que permite atender las fluctuaciones de demanda para producir Ti metálico. Si el mineral de partida es ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), éste se debe tratar previamente para extraer el Fe a partir de electrofusión con carbono, obteniendo  $\text{TiO}_2$ .

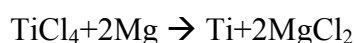


En una primera etapa se realiza la cloración del  $\text{TiO}_2$  en un lecho fluidizado a  $1000^\circ\text{C}$  que contiene carbono (coque), y donde quedan algunas impurezas de la mena. El Cl se introduce en forma gaseosa por la parte inferior del lecho, produciendo cloruros de metales ( $\text{MCl}_x$ ),  $\text{CO}_2$ , y  $\text{TiCl}_4$  gaseoso. Las reacciones de cloración son las siguientes:

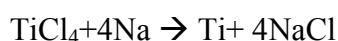


Estos productos se obtienen por la parte superior del reactor y se llevan a la unidad de destilación fraccionada, en la que primero se eliminan impurezas de bajo punto de ebullición, como el CO y el  $\text{CO}_2$ , y posteriormente se eliminan las de mayor punto de ebullición, como el  $\text{SiCl}_4$  y el  $\text{SnCl}_4$ . El  $\text{TiCl}_4$  purificado, con un punto de ebullición de  $136^\circ\text{C}$ , se almacena bajo atmósfera de gas inerte.

La obtención de Ti elemental en forma de esponja se realiza mediante la reducción del  $\text{TiCl}_4$  con Mg metálico en un reactor a  $800^\circ\text{C}$ - $850^\circ\text{C}$ , lo que constituye la esencia del proceso Kroll y donde se produce la siguiente reacción global:



También se puede reducir el  $\text{TiCl}_4$  empleando Na fundido, obteniéndose Ti esponja metálico, y denominándose en este caso proceso Hunter [1]. La reacción llevada a cabo es la siguiente:



La utilización mayoritaria de Mg en lugar de Na como agente reductor obedece a una cuestión de costes.

El siguiente paso en el proceso consiste en la eliminación de los residuos de  $\text{MgCl}_2$  de la esponja de Ti, lo que se realiza comúnmente mediante destilación en vacío a temperaturas entre  $700$  y  $850^\circ\text{C}$ . Posteriormente la esponja se trocea para poder ser conformada y fundida.



Figura 1.20: Esponja de Ti antes del proceso de troceado (*Toho-Titanium*).

El desglose de costes para la obtención de Ti esponja mediante el proceso Kroll se muestra en la Figura 1.21. Se observa que prácticamente el 75% del coste total corresponde a la obtención de  $\text{TiCl}_4$  y a la reducción con Mg [13].

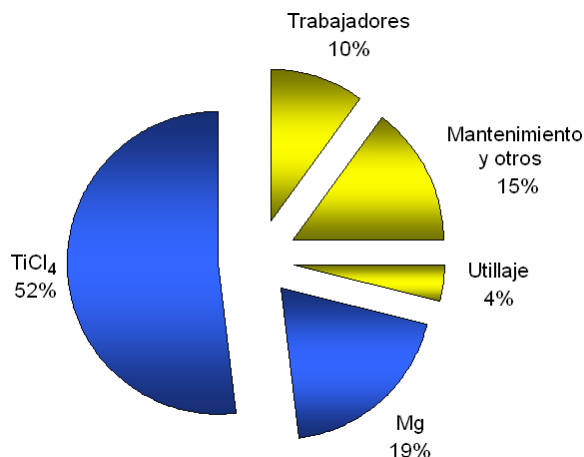


Figura 1.21: Desglose de los costes de fabricación del Ti esponja mediante el proceso Kroll [13]

En la Tabla 1.10 se muestra el coste de los distintos precursores en la fabricación de Ti [71].

Tabla 1.10: Coste de los precursores del Ti [71]

Precursor	Coste (\$/kg)	Coste del Ti contenido (\$/kg)
$\text{TiO}_2^*$	4	6,5
$\text{TiCl}_4$	2,2	9
<b>Ti esponja</b>	12	12

\* Especificación para fabricar Ti metálico

El proceso Kroll fue criticado desde sus inicios por ser costoso y poco eficiente, y ya en el año 1953 el mismo Kroll predijo que su proceso sería remplazado por métodos electrolíticos en unos 15 años. La realidad es que 50 años más tarde, debido a las dificultades técnicas que presenta la reducción del Ti, y a la incertidumbre que generan los vaivenes de los ciclos económicos del Ti, no se ha conseguido desarrollar un proceso electrolítico que sea escalable y económicamente viable [70].

### 1.2.2.2 Nuevos procesos para la obtención de Ti metálico

Se han llevado a cabo numerosas iniciativas para el estudio de la reducción de los óxidos de Ti mediante procesos que reemplacen al proceso Kroll, con el fin de disminuir el coste de obtención del Ti metálico. Muchas de estas tecnologías producen Ti en forma de polvo, por lo que la industria pulvimetalúrgica se beneficia directamente de estos desarrollos. En la Tabla 1.11 se muestra un resumen de estas tecnologías [4, 70].

**Tabla 1.11: Resumen de las tecnologías emergentes para la producción de Ti en el año 2004 [4]**

<b>Nombre/Organización</b>	<b>Proceso</b>	<b>Producto(s)</b>
FFC /Cambridge Univ./Qinetiq/TIMET	Reducción electrolítica de un electrodo parcialmente sinterizado de $\text{TiO}_2$ en $\text{CaCl}_2$ fundido	Bloque de polvo
Armstrong /International Titanium Powder (ITP)	Reducción líquida de vapor de $\text{TiCl}_4$ con Na	Polvo
MER Corporation	Reducción anódica de $\text{TiO}_2$ , transporte a través de electrolito de haluro y deposición en cátodo.	Polvo, escamas, bloque sólido
SRI International	Reducción de haluro de Ti en lecho fluido	Polvo, gránulos
Idaho Titanium Technologies	Reducción de plasma de $\text{TiCl}_4$ con hidrógeno	Polvo
GTT s.r.l. (Ginatta)	Reducción electrolítica de vapor de $\text{TiCl}_4$ disuelto en un electrolito fundido.	Ti líquido, o solidificado en barra
OS (Ono/ Suzuki; Kyoto Univ.)	Reducción calciotérmica de $\text{TiO}_2$	Polvo, esponja
MIR Chem	Reducción de $\text{TiO}_2$ en un reactor por vibración	Partículas
CSIR (S.Africa)	Reducción de $\text{TiCl}_4$ por $\text{H}_2$	Esponja
Quebec Fe & Ti (Rio Tinto)	Reducción electrolítica de escoria de Ti	Ti líquido
EMR / MSE (Universidad de Tokio)	Celda electrolítica entre $\text{TiO}_2$ y Ca para la reducción de $\text{TiO}_2$	Compacto de polvo de Ti muy poroso
Preform Reduction	Reducción de $\text{TiO}_2$ por Ca	Compacto de polvo de Ti
Vartech	Reducción gaseosa de vapor de $\text{TiCl}_4$	Polvo
Idaho Research Foundation	Reducción químico-mecánica de $\text{TiCl}_4$ líquido	Polvo

Actualmente, el proceso Armstrong [72] está comenzando a ser explotado comercialmente por la empresa International Titanium Powder (ITP). En realidad es una modificación del proceso Hunter para convertirlo en un proceso continuo, en el que se produce polvo de Ti y en el que se pueden obtener aleaciones de Ti con ligeras modificaciones del proceso. Aunque se mejora la economía del método original, el producto sigue siendo costoso. Una de las limitaciones del proceso es que el polvo obtenido tiene una densidad aparente muy baja, por lo que necesita un acondicionamiento para poder ser procesado por vía pulvimetalúrgica. Además, se ha observado que la sinterabilidad del polvo puede depender de variables del proceso, como la pureza del  $\text{TiCl}_4$  de partida [73].

Los métodos electrolíticos de obtención de Ti son los más prometedores, quizá animados por la repercusión que tuvo la aplicación del método electrolítico Hall-Héroult en la obtención de aluminio, que pasó de tener un precio superior al del oro a ser un producto de consumo. Sin embargo, en la práctica, la reducción de Ti es más compleja que la del aluminio [70]. Además, muchas de las técnicas electrolíticas parten de  $\text{TiCl}_4$ , por lo que no se obtiene una ventaja económica significativa respecto al proceso Kroll. Estos procesos se han estudiado durante años, incluso proyectando plantas piloto (Dow-Howmet, RMI) [74], pero sin proporcionar aún resultados satisfactorios a nivel económico. El patrón común a muchas de las iniciativas que han tratado de explotar los métodos electrolíticos ha sido invertir grandes cantidades de dinero en plantas piloto para después abandonar el proyecto. Uno de los problemas que ha impedido el progreso de estas tecnologías es que el periodo necesario para su desarrollo es más largo que la duración de los ciclos económicos del Ti, y las empresas no han podido sobrevivir a las caídas del mercado. Además, el poco crecimiento del mercado del Ti no ha justificado la creación de nuevas plantas de procesamiento. Algunas de estas técnicas electrolíticas se conocen como ‘*electrowinning*’, y aún siguen siendo estudiadas a nivel de laboratorio [75, 76].

Entre todos los procesos electrolíticos, el ‘*Electro-Deoxidation Process*’ (EDO) es el que actualmente presenta mejores perspectivas de futuro [77-79]. Uno de estos procesos es conocido como FFC-Cambridge, inventado en la Universidad de Cambridge, y que es la base de varios desarrollos industriales para la obtención de distintos metales por vía electrolítica como el Ta, Cr, Mo, W, Co, Si y Ti. La ventaja de este método con respecto a los procesos electrolíticos anteriormente desarrollados para el Ti, es que utiliza  $\text{TiO}_2$  como material de partida, en lugar de  $\text{TiCl}_4$ , por lo que puede obtenerse una clara ventaja económica. Existen diferentes vías para la aplicación del método electrolítico [76]. Básicamente, el proceso parte de un cátodo prensado y sinterizado de  $\text{TiO}_2$  y lo convierte in-situ en Ti elemental, separando el oxígeno de los iones de Ti en un baño de sales fundidas de  $\text{CaCl}_2$  con un ánodo de grafito. El proceso también presenta ventajas para la fabricación de aleaciones porque permite introducir elementos de aleación de muy diferente peso al Ti, ya que los metales se encuentran en fase sólida y no se produce segregación. En la Figura 1.22 se muestra un gráfico esquemático del proceso electrolítico FFC-Cambridge para la obtención de Ti [80].



Figura 1.22: Esquema del proceso FFC-Cambridge [80]

Actualmente existen plantas piloto que implementan el proceso FFC-Cambridge, produciendo algunos kilogramos de Ti elemental, pero que aún deben demostrar que son viables para la producción a gran escala [81]. En la Figura 1.23 se muestra la evolución de la producción en la planta piloto de BHP Billington en el proyecto Polar Ti para un periodo del año 2005 [81].

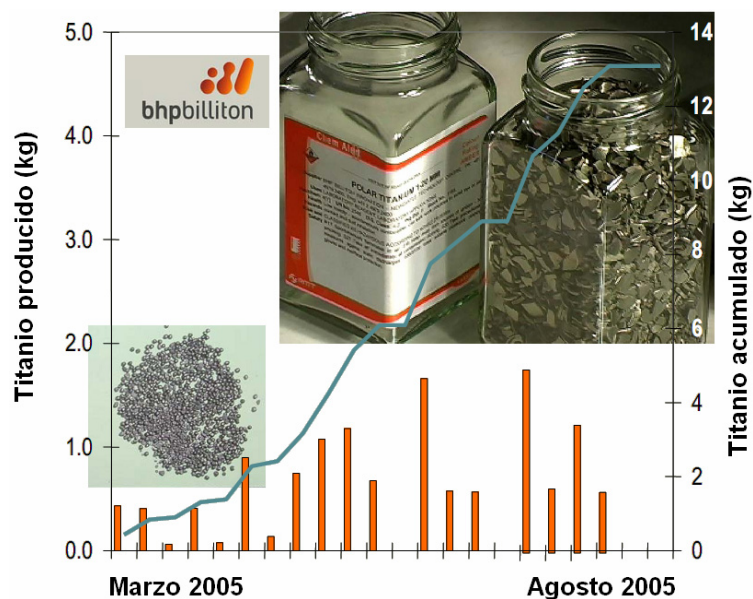
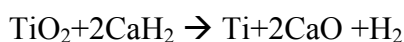


Figura 1.23: Producción de Ti en la planta piloto de BHP Billington, en el proyecto Polar Ti [81]

Otros desarrollos de laboratorio menos conocidos para la producción de polvo de Ti de bajo coste incluyen el método de reducción con calcio (MHR), donde se parte de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaH}_2$  para obtener Ti metálico mediante la reacción:



La reducción del  $\text{TiO}_2$  con el hidruro se produce entre  $1100^\circ\text{C}$  y  $1200^\circ\text{C}$ , y la ventaja de este método es que, al no partir de  $\text{TiCl}_4$ , los polvos contienen muy poca cantidad de cloruros. Se han producido y caracterizado productos realizados con este polvo a escala de laboratorio [82].

Utilizando el mismo principio del desarrollo anterior, también se han realizado estudios para obtener Ti metálico y aleaciones de Ti a partir de molienda mecánica, partiendo de  $\text{TiO}_2$  ó  $\text{TiCl}_4$ , a temperatura ambiente mediante reacciones con Mg y  $\text{CaH}_2$ . La energía de impacto de las bolas, eleva localmente la temperatura de los reactivos, pudiendo realizarse a temperatura ambiente reacciones en estado sólido que normalmente se consiguen a alta temperatura. Aunque se ha demostrado la viabilidad de producir hidruro de Ti con este método, se ha observado que existe cierta dificultad para la eliminación completa de las sales residuales [83].

### 1.2.3 Procesado convencional del Ti

La selección del tipo de procesado más adecuado para producir una pieza destinada a una determinada aplicación, puede contribuir notablemente a optimizar el coste final de la pieza fabricada. El empleo de técnicas '*near-net-shape*', como la colada o la pulvimetalurgia, son eficientes, ya que minimizan el desperdicio del material y reducen las etapas de procesado y mecanizado. Estas técnicas son especialmente convenientes para el Ti debido al alto coste del material, y a su difícil mecanizado.

A pesar de la economía de las técnicas '*near-net-shape*', el conformado del Ti se realiza principalmente por forja, ya que, debido al alto punto de fusión del metal ( $1668^{\circ}\text{C}$ ), y a la reactividad del material con la atmósfera y con la mayoría de los cerámicos, la colada del Ti resulta compleja. Además, debido al empleo mayoritario del Ti en aplicaciones aeronáuticas, el uso de técnicas pulvimetalúrgicas es muy reducido, como consecuencia de la limitada resistencia a fatiga que produce la porosidad residual en los materiales.

Según Froes, el escenario de los métodos para la fabricación de Ti se reparte como se muestra en la Figura 1.24 [84]. Las técnicas pulvimetalúrgicas convencionales (PM), son óptimas para la obtención de piezas con geometrías de complejidad media y tasas altas de producción.

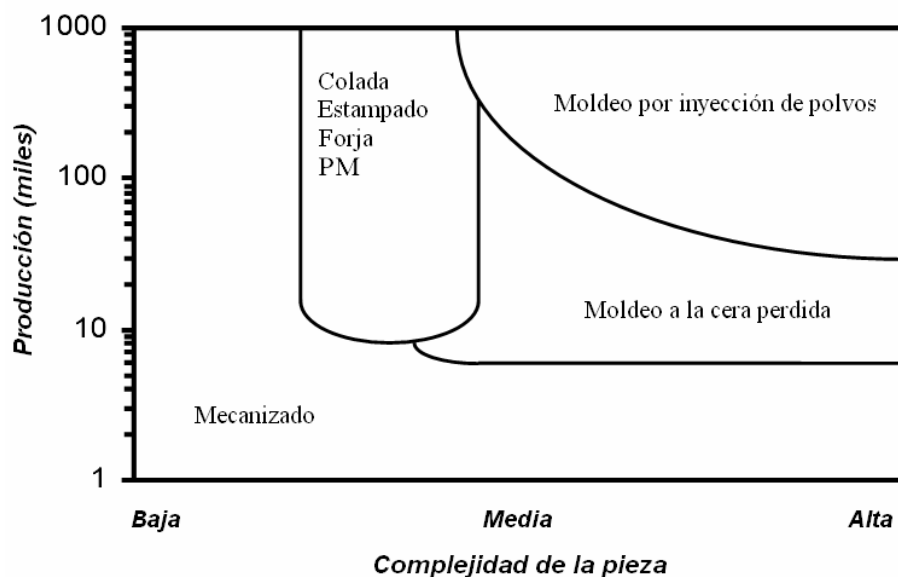


Figura 1.24: Escenario para la fabricación de piezas de Ti [84]

### 1.2.3.1 Procesado primario

En la Figura 1.25 se muestra un esquema del proceso metalúrgico llevado a cabo para la fabricación de preformas de Ti. El proceso comienza por la mezcla del Ti esponja con aleaciones maestras que aportan los elementos de aleación para producir la composición deseada. Dependiendo de las especificaciones requeridas en el material final se puede añadir Ti reciclado en la mezcla, teniendo un control exhaustivo sobre la procedencia del Ti, y descartando aquellos lotes que pudieran tener demasiadas impurezas o presencia de elementos de alto punto de fusión que tiendan a segregarse durante la fusión del Ti (p.e. virutas de mecanizado con WC procedente de las herramientas de corte). Posteriormente, la mezcla se prensa uniaxialmente en una prensa hidráulica para formar compactos cilíndricos con resistencia mecánica suficiente para ser manipulados. Los compactos se sueldan por plasma para formar un cilindro de mayores dimensiones, hasta unas medidas que pueden llegar aproximadamente a los 4m de largo por 1m de diámetro, con un peso máximo de unas 15 toneladas. La soldadura se hace en una cámara con atmósfera de argón para evitar la contaminación del metal.

El cilindro formado por los compactos soldados entre sí se introduce en una cámara de vacío para proceder a su fusión con arco eléctrico ('*Vacuum Arc Remelting*', VAR). El cilindro actúa como electrodo consumible que, a medida que se funde, se deposita en un contenedor de cobre refrigerado para formar un lingote cilíndrico de dimensiones similares a las del cilindro inicial.

El lingote de Ti fundido se separa del contenedor de cobre y se vuelve a fundir con arco para asegurar la homogeneidad de la composición. El número total de fusiones puede ser de dos o tres dependiendo de las especificaciones requeridas en el material.

Una alternativa a la fusión con arco en vacío (VAR) es la fusión semi-continua CHM (Cold Hearth Melting). Con esta tecnología se pueden conformar lingotes en preformas que facilitan los procesos de forja posteriores, permitiendo una mejor conversión del producto en planchas o láminas, ahorrando etapas de forja y los acondicionamientos del material asociados a cada etapa. Mediante la tecnología CHM se han realizado lingotes de Ti con una sola etapa de fusión, y se han producido satisfactoriamente aleaciones de bajo coste [85].

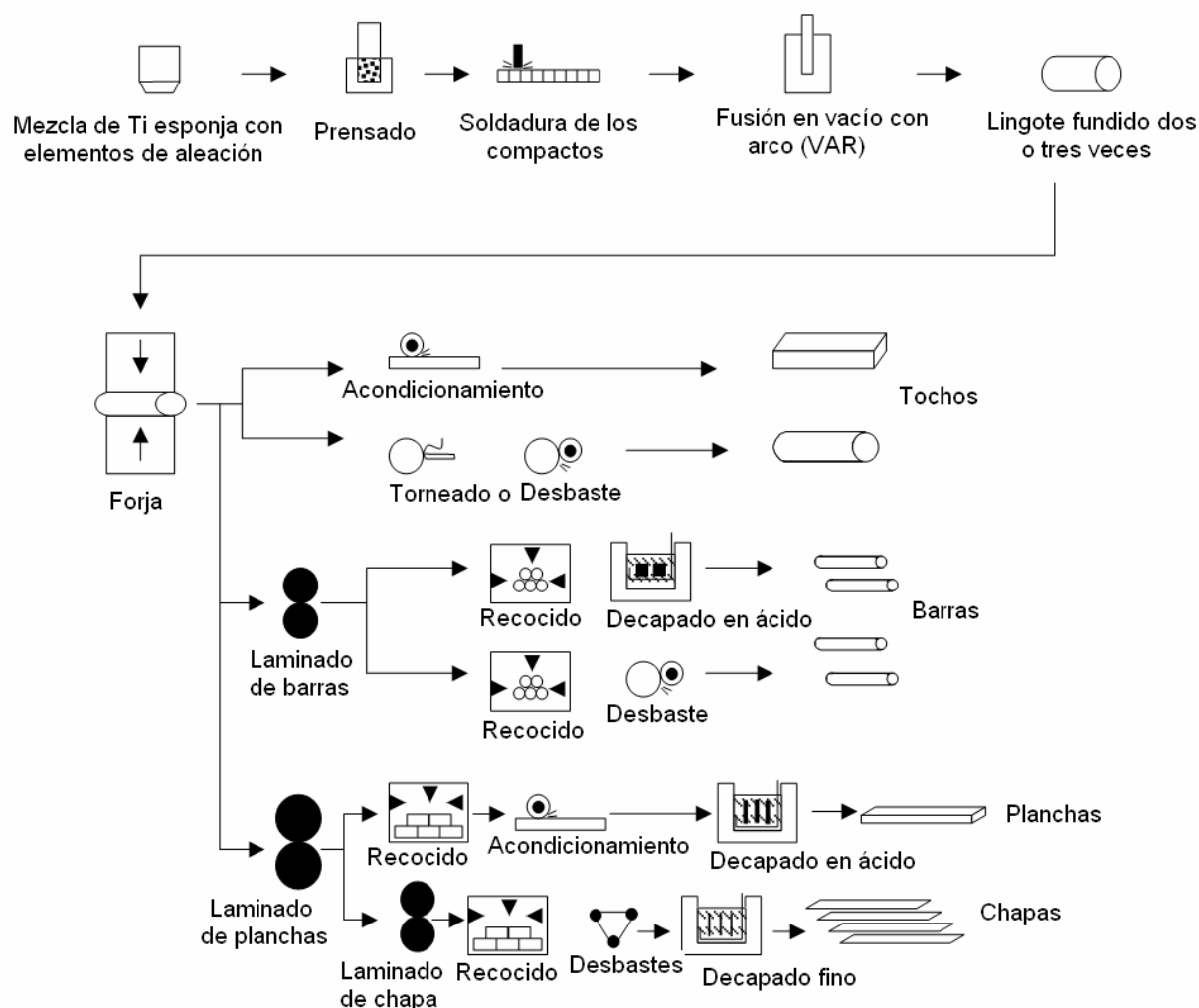


Figura 1.25: Esquema del procesamiento metalúrgico convencional del Ti [86]

Una vez obtenido el lingote, éste tiene la composición final de la aleación, pero puede contener defectos internos como poros y segregaciones de fases  $\alpha$  y/o  $\beta$ , que no son aceptables en el material destinado a aplicaciones aeronáuticas.

En general, el procesamiento primario del Ti consta de etapas costosas como las reiteradas fusiones del material y los acondicionamientos necesarios de las superficies entre los procesos de laminado. En dichos acondicionamientos se desperdicia una gran parte del material, que se debe eliminar debido a la contaminación que sufren las superficies en contacto con la atmósfera durante el trabajo en caliente. En términos de coste, conviene que el tamaño del lingote sea lo más grande posible, ya que al ser un proceso discontinuo, se maximiza la producción por cada lote. Además, el uso de lingotes grandes minimiza las pérdidas de material que se producen en los acondicionamientos superficiales realizados entre cada proceso.

Prácticamente la totalidad del Ti se fabrica por laminación y forja, obteniendo preformas como tochos, chapas o barras que sirven como material de partida en procesos secundarios de conformado [8, 86]. Generalmente el primer trabajo en caliente se realiza a temperaturas en las que se permanece en la región  $\beta$  del diagrama de fases, o bien en la región  $\alpha+\beta$ , obteniéndose una gran reducción de espesor y afino microestructural. Para posteriores procesos de forja, laminación y extrusión, se lleva a cabo una recrystalización previa por encima de la temperatura de transición  $\beta$ . Las propiedades mecánicas finales del material dependen de la cantidad de trabajo en caliente que finalmente se lleva a cabo en la región  $\alpha+\beta$ . En la Figura 1.26 se muestra esquemáticamente la secuencia de procesos de deformación en caliente que se realizan durante el procesamiento primario de una aleación de Ti.

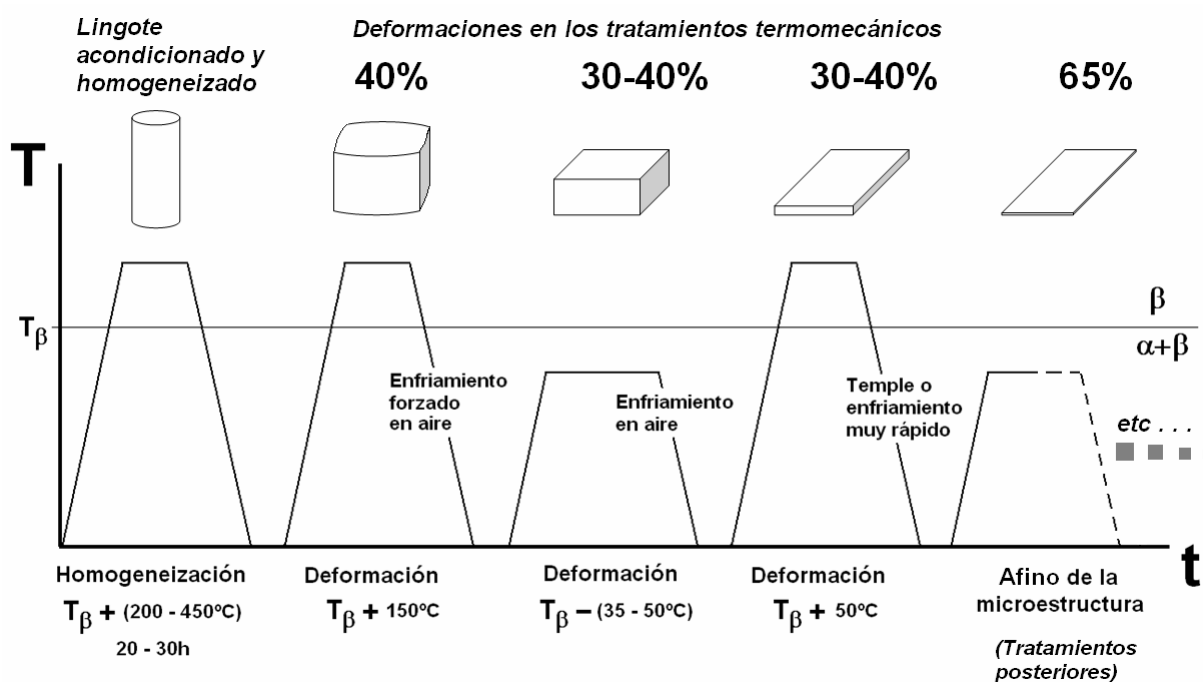


Figura 1.26: Esquema de la secuencia de tratamientos termomecánicos en el procesamiento primario del Ti



### 1.2.3.2 Procesado secundario

Los procesos secundarios tienen como objetivo la producción de piezas finales a partir de los productos semielaborados procedentes del procesado primario. Estos procesos incluyen la forja, extrusión, mecanizado, soldadura, etc. También se pueden emplear distintos procesos de conformado como la colada o el moldeo a la cera perdida [12]. En los siguientes apartados se describen brevemente algunos de estos procesos.

#### (a) Moldeo

En muchos casos los procedimientos y útiles para el moldeo del Ti son muy similares a los que ya existen para los aceros, ajustando los parámetros para su procesado. Sin embargo, al contrario que para algunos aceros, bronce y aluminios, las aleaciones comerciales de Ti no han sido desarrolladas específicamente para ser coladas, por lo que los procesos han tenido que adaptarse a las composiciones diseñadas para Ti forjado.

En el proceso de colada deben emplearse moldes que no reaccionen con el Ti (lo cual es prácticamente imposible de acuerdo con las leyes termodinámicas), o moldes que presenten una reacción lenta con el Ti fundido. La reacción entre el metal y los moldes se puede controlar mediante la selección adecuada del material del molde y del proceso de moldeo. Los moldes empleados convencionalmente en aplicaciones fuera de la industria del Ti, con composiciones típicas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , no son aptos para el moldeo del Ti. El Ti fundido reacciona con ambos óxidos y disuelve los elementos Al, Si y O. De esta manera, el Ti puede consumir el molde, existiendo riesgo de fugas de Ti en el horno.

Generalmente existen tres alternativas para evitar la reacción con los moldes:

- Empleo de metales refractarios con un punto de fusión superior al del Ti y con baja solubilidad en el mismo.
- Empleo de moldes refrigerados, en los que se forma una capa de Ti sólido en contacto con el molde.
- Empleo de cerámicos con un punto de fusión superior al del Ti y con una entalpía de formación del óxido mayor a la de los óxidos de Ti.

La colada convencional del Ti se suele realizar en un molde de grafito (*'rammed graphite'*) [8, 12]. La selección de grafito se debe a que presenta una zona superficial afectada que progresa lentamente hacia el interior de la pieza colada, por lo que se obtiene una mejor calidad de las superficies. Posteriormente, se realiza una limpieza química de la superficie y, si es necesario, se reparan manualmente los defectos externos de la pieza colada mediante soldadura con gas inerte (TIG), normalmente argón.

Las piezas más sofisticadas y las aleaciones de Ti con mejores prestaciones, se suelen procesar por moldeo a la cera perdida, que aunque es costoso de implementar, tiene la capacidad de conformar piezas muy complicadas (ver Figura 1.27) [87].

Las especificaciones demandadas por la industria aeronáutica generalmente exigen que las piezas realizadas por colada se sometan a un proceso posterior de prensado isostático en caliente (*Hot Isostatic Pressing – HIP*), con el fin de eliminar defectos internos y aumentar la vida a fatiga del componente. Finalmente, se realiza un tratamiento térmico de eliminación de tensiones, se limpia la superficie de la pieza con un baño químico, y queda lista para su utilización.



Figura 1.27: Pieza de Ti-6Al-4V moldeada a la cera perdida [87, 88]

### **(b) Mecanizado**

El mecanizado [8, 89] del Ti y sus aleaciones se realiza con los mismos criterios que los aplicados para la mayoría de los metales, y puede ser realizado de manera económica. Sin embargo, deben seguirse unas pautas de trabajo que se adapten a la naturaleza del material. Las diferentes variedades de Ti puro comercial y las distintas aleaciones no deben mecanizarse de la misma manera. En comparación con los aceros de alta resistencia, el mecanizado del Ti tiene las siguientes particularidades:

- Debido a su alta reactividad química, el Ti tiene tendencia a soldarse a las herramientas durante el proceso de mecanizado, causando el desgaste prematuro de las herramientas y pudiendo producir defectos en las superficies mecanizadas.
- Al igual que ocurre en los aceros, la baja conductividad térmica del Ti dificulta la disipación de calor generado durante el mecanizado, lo que incrementa el desgaste de las herramientas al aumentar la temperatura en la zona de contacto entre la pieza y la herramienta.
- El bajo módulo elástico del Ti contribuye a que se puedan producir movimientos de la pieza durante el mecanizado.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, deben tomarse las siguientes medidas para el mecanizado del Ti:

- Con el fin de minimizar el efecto del bajo módulo de elasticidad del Ti, la pieza debe tener la longitud más pequeña posible y estar sujeta rígidamente con las mordazas de manera que no tenga vibraciones. Se requieren máquinas y mordazas rígidas para asegurar el control dimensional de la pieza.
- Las herramientas de corte deben estar afiladas para evitar desperfectos en el acabado, debiendo ser reemplazadas al detectarse el primer síntoma de desgaste, ya que el fallo de la misma sucede rápidamente tras un pequeño desgaste inicial.

- Las piezas de Ti deben ser mecanizadas con cantidades abundantes de líquido refrigerante. Además de evacuar el calor rápidamente, también se evitan incendios ya que las virutas de Ti presentan riesgo de inflamación.
- Deben emplearse velocidades de corte bajas, ya que las temperaturas que se alcanzan durante el mecanizado son muy dependientes de la velocidad de corte. Una velocidad de corte baja ayuda a mantener la temperatura del filo de la herramienta.
- Se deben emplear avances rápidos, sin detener la alimentación del material mientras la herramienta de corte y la pieza están en contacto, ya que la superficie resultaría dañada y la herramienta se estropearía rápidamente.
- Deben eliminarse las posibles capas duras (*'alpha case'*) antes del mecanizado, bien por granallado o introduciendo el material en una solución con un 2% de ácido fluorhídrico y un 20% de ácido nítrico.

Las herramientas que deben emplearse para el mecanizado del Ti requieren resistencia a la abrasión y una adecuada dureza en caliente. Normalmente suelen ser adecuadas herramientas de acero rápido de propósito general (tipos M1, M2, M7 y M10), aunque se obtienen mejores resultados mediante herramientas de materiales con mayor proporción de aleantes (como los T5, T15, M33 y M40).

Otras herramientas desarrolladas más recientemente, como cerámicas, carburos recubiertos y nitruros de boro cúbico, no parecen incrementar la productividad en el mecanizado de Ti. Por el contrario, sí parece que se obtienen mejoras mediante la utilización de carburos cementados de tamaño de grano por debajo de la micra.

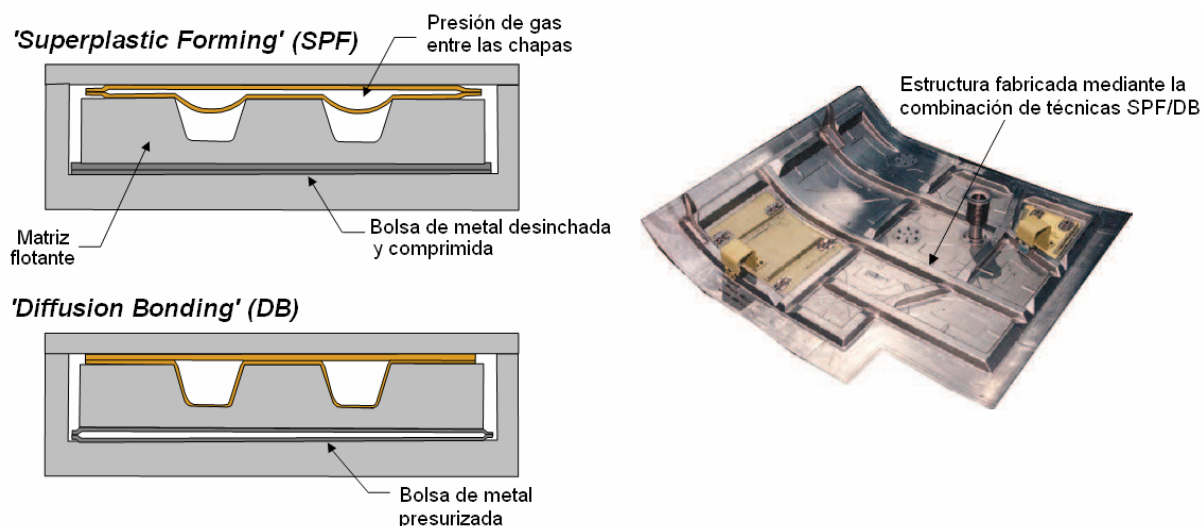
La elección adecuada de líquidos refrigerantes durante el proceso de mecanizado puede alargar la vida de la herramienta. Los refrigerantes basados en agua suelen ser más eficientes que los aceites. El fluido más práctico para realizar operaciones de corte a alta velocidad es una solución inhibidora de óxidos y/o aceite soluble en agua (5-10%). Para bajas velocidades y operaciones complejas de mecanizado se requiere el uso de aceites clorados o sulfurados para reducir los esfuerzos de fricción y minimizar defectos superficiales. En el caso de utilizar fluidos con cloro se debe realizar una limpieza controlada del material tras el mecanizado para evitar efectos de corrosión bajo tensión.

Se debe prestar especial atención durante el mecanizado del Ti para prevenir incendios del material extraído. El uso de refrigerantes basados en agua o aceite generalmente elimina el riesgo de incendio durante el proceso. Sin embargo, la acumulación de finos de Ti puede ser un potencial peligro, por lo que deben limpiarse con regularidad las virutas generadas al final del día. El material recuperable debe ser empaquetado, sellado, almacenado y etiquetado en contenedores de acero limpios y secos. Los lodos de Ti no deben ser secados hasta ser trasladados a un lugar aislado en un emplazamiento exterior.

### (c) Otros procesos

Existen procesos avanzados de conformado del Ti como el '*Superplastic forming (SPF)*' [12] y el '*Diffusion bonding (DB)*' [12], que combinados permiten conformar Ti por una técnica que puede ser clasificada como '*near-net-shape*'. El SPF aprovecha la característica de superplasticidad del Ti. La superplasticidad es la capacidad de un material metálico para ser deformado sin presentar estricción, empleando temperaturas altas de trabajo y con una velocidad lenta de deformación. Debido al alto límite elástico y bajo módulo elástico del Ti, éste presenta cierta dificultad para ser conformado en frío, ya que se producen grandes recuperaciones elásticas tras retirar la carga. Sin embargo, la característica de superplasticidad del Ti, le permite ser conformado mediante SPF, evitando la recuperación elástica por emplear esfuerzos muy pequeños. Esta técnica emplea temperaturas en torno a 900°C, con esfuerzos prolongados durante tiempos relativamente largos debido a la baja tasa de deformación ( $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ).

La técnica DB consiste en unir laminados para formar estructuras tipo sándwich mediante la aplicación de presión y temperatura. El Ti posee la capacidad de disolver el óxido superficial a alta temperatura, por lo que se produce difusión de Ti en estado sólido entre las láminas, con una unión imperceptible incluso tras su análisis metalográfico. En la Figura 1.28 se muestra el esquema de fabricación mediante la combinación de SPF y DB, junto con una estructura fabricada mediante estas técnicas.



**Figura 1.28:** Esquema de los procesos SPF y DB (izquierda). Ejemplo de una estructura formada por la combinación de técnicas SPF y DB (derecha) [86]

Existen otras técnicas de conformado, que parten de polvo metálico, y que se han incluido dentro del apartado 1.2.4. Procesado del Ti por pulvimetalurgia. Estas técnicas incluyen el laminado directo de polvo ('*Direct Powder Rolling*'), y el conformado por láser '*Direct metal deposition (laser forming)*'.

## 1.2.4 Procesado del Ti por pulvimetalurgia

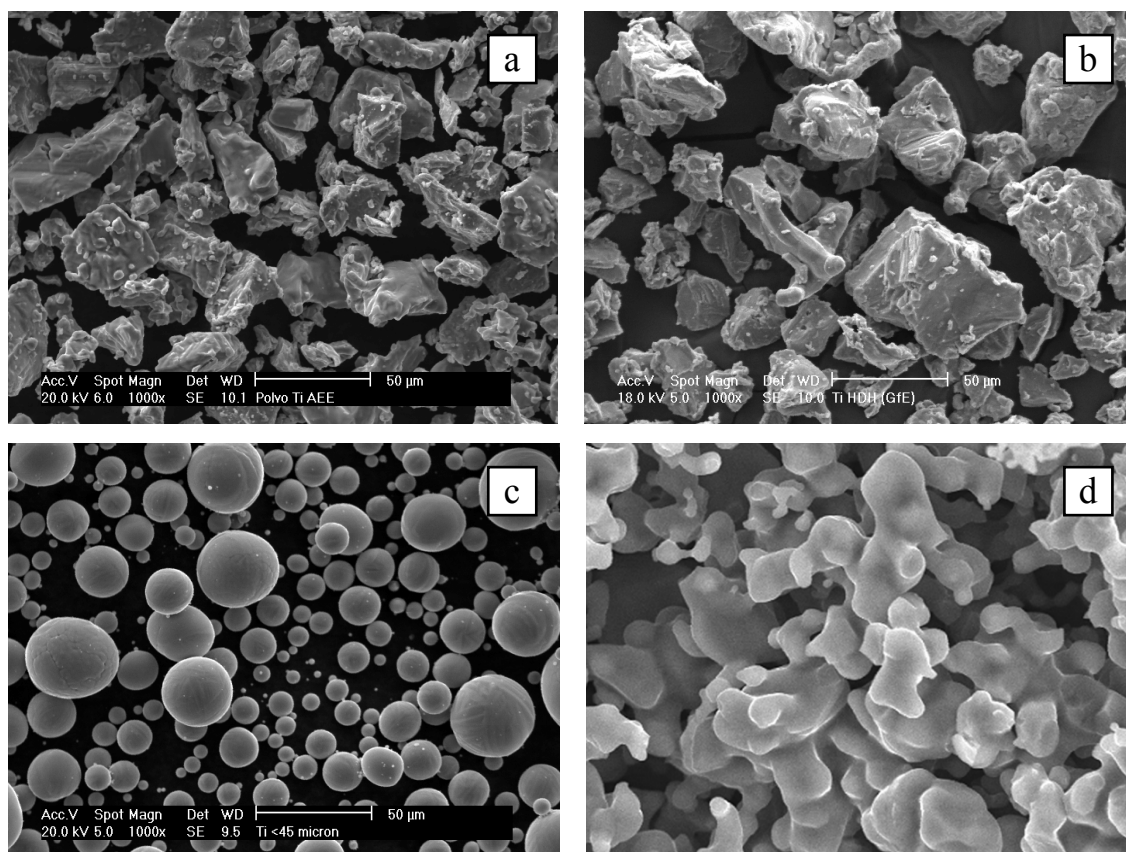
### 1.2.4.1 Tipos de polvos de Ti

Uno de los principales retos de la industria pulvimetalúrgica del Ti es conseguir polvo económico y apto para ser procesado por las distintas técnicas pulvimetalúrgicas, ya sea prensado-sinterización, inyección de polvos, prensado isostático en caliente, etc [90]. Además, los productores de polvo tienen que ser capaces de garantizar una calidad constante del polvo, ya que pequeñas variaciones de composición o de morfología pueden influir notablemente en las variables de procesamiento del material y en las propiedades finales de los componentes sinterizados.

Existen distintas variantes de polvo con características diferentes según sea el proceso de fabricación por el que han sido obtenidos. Los polvos de Ti son obtenidos principalmente a partir de:

- Partículas (finos) procedentes de Ti esponja
- Hidruración-dehidruración (HDH) [91]
- Atomización en gas
- Electrólisis [78, 92]

En la Figura 1.29 se muestran algunos polvos de Ti con sus morfologías características.



**Figura 1.29:** (a) Polvo de Ti esponja, (b) Polvo de Ti HDH, (c) Polvo de Ti atomizado en gas, (d) Polvo de Ti electrolítico producido por el proceso FFC-Cambridge

Los finos de esponja de Ti provienen de la molienda de la esponja fabricada por el proceso Kroll. Las partículas de polvo son irregulares, por lo que pueden ser aptas para su prensado en frío. La principal desventaja del polvo de Ti esponja es que, generalmente, presenta contenidos de sales residuales (cloruros) que inhiben la completa densificación del material. Las sales residuales generan burbujas de gas que provocan porosidad interna que no es posible de eliminar mediante el prensado isostático en caliente (HIP). Además, las sales residuales empeoran la soldabilidad del material.

El polvo hidrurado-dehidrurado (HDH) suele presentar morfologías de tipo irregular o angular. El polvo se obtiene mediante la hidruración de la esponja de Ti, que se fragiliza con el H, facilitando la molienda para la obtención de polvo. Posteriormente se realiza un proceso de dehidruración en vacío para retirar el H del metal. El polvo presenta menor contenido de impurezas que el polvo esponja. También existen polvos prealeados de Ti obtenidos mediante el proceso HDH.

El polvo de Ti atomizado presenta morfología esférica, y se obtiene mediante atomización en un gas noble. El polvo esférico no es apto para el prensado en frío, y sí lo es para el moldeo por inyección de metales. Mediante atomización se pueden obtener polvos prealeados de Ti así como Ti con una pureza mayor a la de los finos de esponja.

El polvo electrolítico está en fase de desarrollo, como se ha indicado anteriormente, existiendo plantas piloto para su fabricación, pero sin demostrar su viabilidad a escala comercial. Los procesos electrolíticos permiten diseñar polvos de Ti puro y polvos prealeados. En el caso de los polvos prealeados, como la técnica no requiere la fusión del metal, se pueden introducir elementos de aleación con un alto punto de fusión o con densidades muy diferentes de las del Ti sin que se produzcan segregaciones, lo que resulta imposible de realizar mediante las demás técnicas.

#### 1.2.4.2 Técnicas PM para el procesado del Ti

Las técnicas pulvimetalúrgicas para el procesado del Ti se clasifican habitualmente en dos grupos principales: las técnicas que parten de **mezclas de polvos elementales** (*BE - blended elemental powders*) y las técnicas que parten de **polvos prealeados** (*PA - prealloyed powders*) [93].

Las técnicas que parten de mezcla de polvos elementales (BE) suelen seguir el procesado convencional pulvimetalúrgico, es decir, el prensado y sinterización [94, 95]. Estas técnicas son las que potencialmente permiten obtener piezas ‘*near-net-shape*’ con un menor coste de fabricación [96], especialmente si pueden evitarse post-procesados como HIP. Además, esta técnica permite obtener aleaciones y materiales compuestos reforzados con partículas [48, 49, 97, 98].

Las técnicas que parten de polvos prealeados (PA) se han empleado tradicionalmente en la producción de componentes para la industria aeronáutica, donde se requieren propiedades mecánicas equivalentes a las aleaciones fabricadas por forja, especialmente la resistencia a fatiga. En estas técnicas se emplean generalmente polvos prealeados, es decir, con una composición homogénea, equivalente a la de la aleación, en cada partícula de polvo. En general, los polvos prealeados, y más en particular los polvos con morfología esférica (por ejemplo obtenidos mediante atomización en gas), no son aptos para ser prensados convencionalmente debido a la dureza intrínseca del polvo aleado, que hace que sea difícil de deformar plásticamente y presente grandes recuperaciones elásticas tras la compactación en frío. Además, la morfología esférica no es eficiente en la creación de uniones mecánicas durante la etapa de compactación, resultando compactos en verde poco resistentes. Los polvos prealeados esféricos, sin embargo, pueden ser

procesados eficazmente mediante técnicas como el moldeo por inyección de polvos (*'Powder Injection Moulding'* - PIM), el prensado isostático en caliente (*'Hot Isostatic Pressing'* - HIP) y el conformado por láser (*'Laserforming'*).

La pulvimetalurgia representa un pequeño porcentaje en la industria del Ti, probablemente debido a que, tradicionalmente, el mayor consumidor de Ti ha sido la industria aeronáutica, que ha desarrollado materiales con un grado de fiabilidad que es más difícil de alcanzar con materiales pulvimetalúrgicos. Además, el alto coste de los polvos de Ti disponibles actualmente restringe su uso en aplicaciones no destinadas a la industria aeronáutica. Del conjunto de la industria pulvimetalúrgica, sólo algunas empresas fabrican componentes de Ti debido fundamentalmente al alto coste del material, a la falta de familiaridad de los diseñadores con el mismo y a la necesidad de instalaciones específicas para su procesado.

### **(a) Prensado y sinterización**

Como se ha indicado, las técnicas BE se suelen aplicar a mezclas de polvos elementales, con morfologías irregulares aptas para ser prensadas, obteniendo compactos con una cierta resistencia en verde. Tras la mezcla de los componentes, la compactación se realiza en frío, en prensas uniaxiales o isostáticas dependiendo de la geometría de la pieza final. Las piezas se sinterizan en un horno de alto vacío a temperaturas que dependen de la composición de la aleación, y que para la aleación Ti-6Al-4V es típicamente 1260°C. De esta manera, pueden obtenerse piezas mediante prensado y sinterización, aunque posteriormente suele aplicarse un prensado isostático en caliente para eliminar la porosidad residual del material. Las densidades finales que se alcanzan pueden ser cercanas al 99% de la densidad teórica, y con un procesado posterior por HIP se suelen alcanzar densidades del 99,8% con polvos de esponja, y del 100% con polvos sin sales residuales (polvos HDH). No es posible eliminar completamente la porosidad residual si se parte de polvo de Ti esponja debido al cloro de las sales residuales procedentes del proceso de fabricación. Durante la sinterización, el cloro permanece en forma gaseosa en el interior de los poros, no permitiendo la densificación total del material. En ciertas aplicaciones, como en el caso de los filtros porosos, no será necesaria la etapa HIP, controlándose la porosidad durante la etapa de sinterización para obtener las propiedades finales demandadas.

Los procesos de compactación isostática en frío (CIP) y caliente (HIP) son ampliamente utilizados en la fabricación de componentes de Ti. La compactación isostática en frío es un método en el que se consolida el polvo dentro de un molde elástico hermético mediante la aplicación de presión por medio de un líquido. El líquido suele consistir en una mezcla de agua con un inhibidor de la corrosión y generalmente se alcanzan presiones que oscilan entre 200 MPa y 400 MPa. La compactación isostática en frío se emplea para realizar la preforma del material, que posteriormente será sinterizada en vacío para ganar resistencia mecánica y cerrar hasta un cierto límite la porosidad. En general, la pieza debe ser mecanizada hasta la geometría final deseada tras la sinterización. La preforma debe tener la geometría adecuada para minimizar el número de etapas en el posterior proceso de mecanizado.

Algunos fabricantes como Dynamet, emplean las técnicas CIP y HIP combinadas, denominando al proceso 'CHIP'. Este proceso es adecuado para fabricar piezas de Ti, aleaciones y materiales compuestos base Ti con refuerzo cerámico.

El esquema del proceso CHIP se muestra en la Figura 1.30. En una primera etapa del proceso se mezclan los polvos base para alcanzar la composición deseada de la aleación que se quiere producir. La mezcla de polvos puede consistir en polvos de Ti y aleaciones maestras de aluminio y vanadio, así como refuerzos cerámicos en las proporciones deseadas. Posteriormente el polvo es compactado mediante compactación isostática en frío (CIP). Una vez aplicada la presión el



compacto en verde se extrae del molde obteniendo una preforma que se sinteriza en un horno de vacío a temperatura y tiempos de calentamiento/enfriamiento controlados. Posteriormente, para eliminar la porosidad residual se realiza una compactación isostática en caliente (HIP), produciendo piezas libres de porosidad con propiedades mecánicas mejoradas. Adicionalmente, algunos materiales sinterizados o compactados isostáticamente en caliente pueden ser procesados posteriormente mediante forja o extrusión.

Mientras las técnicas pulvimetalúrgicas convencionales permiten obtener piezas de tamaño relativamente pequeño, mediante el proceso CHIP se pueden producir piezas con un peso en torno a los 20kg.

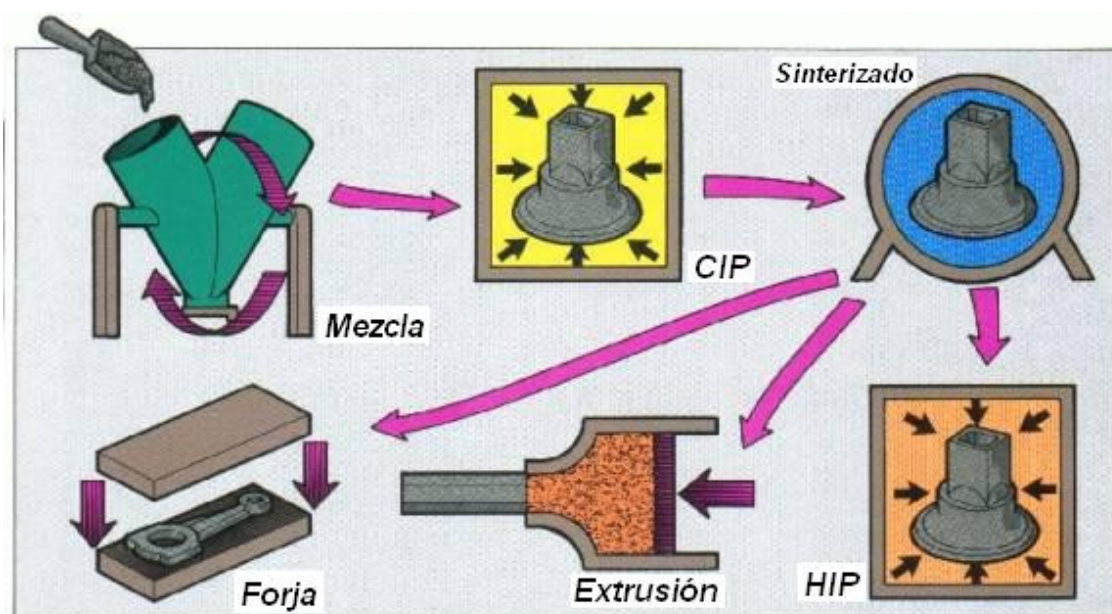


Figura 1.30: Variantes del proceso CHIP ('Cold plus Hot Isostatic Pressing') empleado por Dynamet

La empresa ADMA (*ADvanced MAterials*) también ha desarrollado un proceso de fabricación de laminados a partir de polvo denominado 'Direct Powder Rolling' [99, 100]. El proceso se caracteriza por tener pocas etapas de procesamiento, sin producir apenas desperdicio de material, con un ciclo de procesamiento rápido, y obteniendo un material con propiedades uniformes en las direcciones longitudinal y transversal. Mediante esta técnica se pueden realizar materiales laminados multicapa, materiales compuestos, aleaciones, etc. En la Figura 1.31 se muestra el esquema del proceso de fabricación de los laminados.

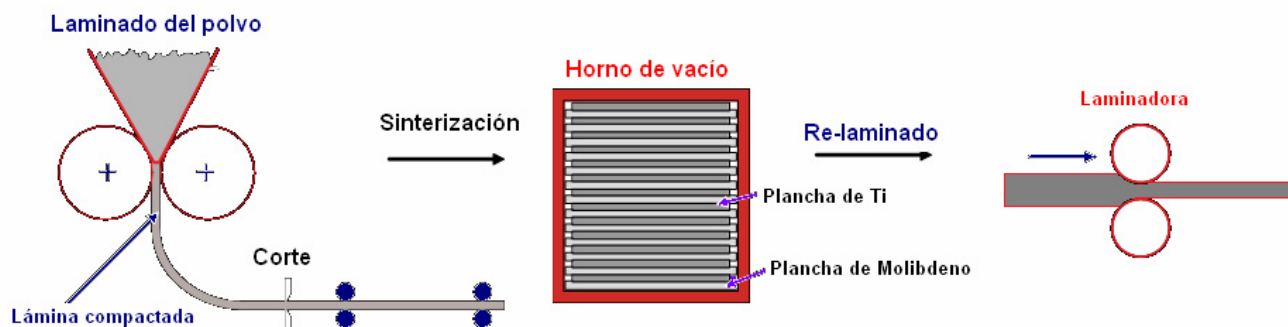
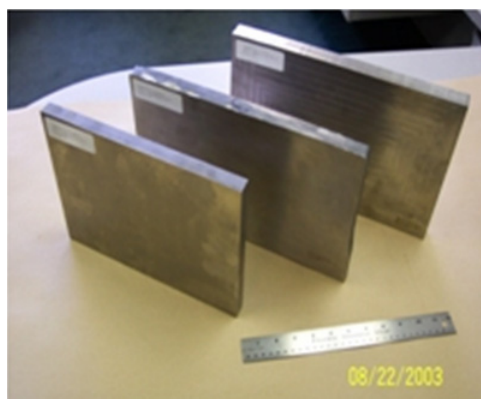


Figura 1.31: Esquema del proceso 'Direct Powder Rolling' de ADMA para el laminado de Ti



En la Figura 1.32 se muestra una imagen de planchas obtenidas mediante ‘Direct Powder Rolling’.



**Figura 1.32: Planchas de Ti-6Al-4V fabricadas mediante ‘Direct Powder Rolling’**

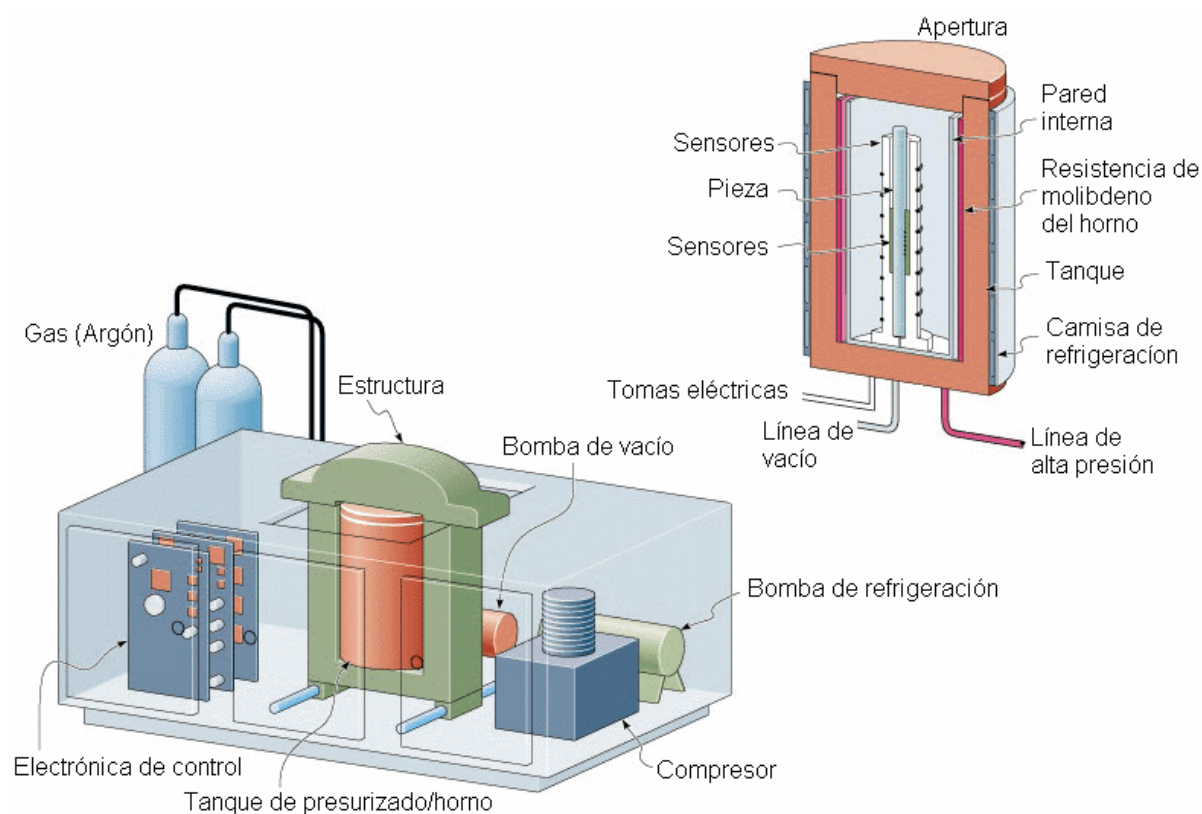
Otro proceso en estado de investigación para obtener materiales por prensado y sinterización es el de hidrogenación y deshidrogenación, en el que se sigue el proceso habitual de hidrurado para obtener polvo HDH y en el que se sinteriza y deshidrogena el polvo en una sola etapa [101, 102].

### **(b) Prensado isostático en caliente (HIP)**

El objetivo principal de la compactación isostática en caliente (*HIP*, ‘*Hot isostatic pressing*’) es obtener piezas con densidad total. Existen dos variantes del proceso HIP según el estado del material de partida que se introduce en la prensa. En la primera variante del proceso se introduce una pieza previamente sinterizada, con porosidad cerrada que se desea eliminar en el proceso HIP. Tras el proceso se obtiene una pieza que conserva la geometría de la pieza, con la complejidad que ya tenía tras el sinterizado, y con una microestructura libre de porosidad. El proceso en pulvimetalurgia es conocido como Sinter-HIP [49].

En la segunda variante del proceso HIP, se parte de polvo de la aleación que desea sinterizarse y se encapsula al vacío para introducirlo en la prensa HIP. Las cápsulas suelen ser metálicas o cerámicas, y tras el proceso, deben ser separadas del material (generalmente por mecanizado de la superficie en el caso de cápsulas metálicas). Finalmente, se obtiene una preforma con densidad próxima a la teórica, que se debe mecanizar hasta la geometría final. La preforma de la pieza debe estar diseñada para minimizar las posteriores etapas de mecanizado, y en ocasiones se pueden obtener piezas con formas cercanas a la final. Mediante esta técnica se pueden obtener componentes pulvimetalúrgicos con características imposibles de alcanzar mediante otras técnicas de procesado [100, 103, 104].

En los equipos HIP se suele utilizar argón como fluido para aplicar la presión isostática, normalmente entre 100 y 300 MPa. Las temperaturas varían entre 900 °C y 1200°C en función de la aleación a procesar. Un procesado final típico para el Ti-6Al-4V es HIP durante 3-4 horas a 920-970°C a una presión de 200 MPa. Los equipos para compactación isostática en caliente tienen cierta complejidad debido a las temperaturas y presiones simultáneas que deben alcanzar. Además, es un proceso que conlleva un elevado coste, debido al empleo de gran cantidad de gas inerte y por la discontinuidad del proceso. El esquema de una instalación HIP se muestra en la Figura 1.33.



**Figura 1.33: Esquema de una instalación de compactación isostática en caliente (HIP)**

### (c) Moldeo por inyección de polvos

El moldeo por inyección de polvos (*'Powder injection molding' - PIM*) [105, 106] está basado en la inyección de plásticos, y tiene un coste de producción óptimo para la producción a gran escala de piezas con geometrías complejas.

El proceso PIM comienza con la mezcla del polímero (ligante) y los polvos base del material que se desea inyectar. La mezcla debe ser homogeneizada en caliente hasta formar un *'feedstock'* que tenga propiedades adecuadas para ser inyectado. Normalmente el *feedstock* se granula en forma de *'pellets'* para facilitar la alimentación de las tolvas. El *feedstock* se inyecta a alta presión en un molde, y una vez finalizada la inyección, se extrae la pieza en verde, que consiste en una preforma de polvo y ligante. Posteriormente es necesario eliminar el ligante mediante un proceso químico y/o térmico para obtener una pieza formada únicamente por polvo, y que conserve la geometría de la pieza en verde (etapa de eliminación de ligante o *'debinding'*). La pieza resultante de este proceso se denomina *'pieza en marrón'*. Por último se realiza la sinterización del material y los posteriores tratamientos térmicos. En la Figura 1.34 se muestra un gráfico esquemático de las etapas del proceso PIM.



**Figura 1.34: Etapas del proceso de moldeo por inyección de polvos (PIM)**

Los principales inconvenientes que aparecen en la fabricación de componentes de Ti mediante PIM son la falta de polvo de Ti adecuado, la elevada protección a la que debe mantenerse el Ti durante los procesos a alta temperatura y la falta de ligantes que eviten la alta contaminación del material.

Como se indicó en el apartado 1.1.3, el Ti posee una gran capacidad para formar soluciones intersticiales con elementos como el oxígeno, el carbono y el nitrógeno, lo que representa un reto para el desarrollo de la tecnología PIM del Ti. Estos intersticiales disminuyen la ductilidad de las piezas sinterizadas, por lo que es necesaria la utilización de un ligante que pueda ser eliminado completamente durante la etapa de debinding, especialmente en aplicaciones aeroespaciales y en implantes ortopédicos. Normalmente, para evitar la reacción del Ti con el ligante, éste debe eliminarse a temperaturas por debajo de 260°C, y debe presentar estabilidad química suficiente para no descomponerse reaccionando con el polvo de Ti durante el proceso de inyección.

El tamaño de las piezas de Ti fabricadas por PIM es un factor limitante debido a la reproducibilidad dimensional, siendo más difícil controlar la geometría durante la contracción de piezas de gran tamaño. En la Figura 1.35 se muestran algunas piezas de Ti fabricadas por la empresa Praxis Technology mediante PIM.



**Figura 1.35: Piezas de Ti fabricadas por Praxis Technology mediante moldeo por inyección de polvos [107]**

Praxis ha desarrollado un ligante que puede ser eliminado con agua, compatible con polvo atomizado en gas y con polvo obtenido por hidruración/dehidruración. La eliminación se realiza en agua entre 65°C y 75°C, y con un secado en aire a temperaturas entre 40°C y 70°C. Posteriormente se realiza un tratamiento de eliminación térmico a 350°C mantenido entre 30 y 60 minutos, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 4°C/min. Las piezas obtenidas presentan un excelente acabado superficial, con una densidad del 98% de la teórica, alcanzando resistencias de 540 MPa y elongaciones del 21%.

#### (d) Laserforming

El proceso 'laserforming' (LAM – 'Laser Additive Manufacturing') está siendo implementado por la empresa Aeromet para la fabricación de ciertos componentes estructurales en colaboración con Boeing y el ejército de los EEUU [108]. Esta tecnología no puede enmarcarse dentro de la pulvimetalurgia convencional, y las piezas producidas necesitan un proceso de mecanizado tras el conformado con láser. El proceso LAM cumple los requisitos necesarios para la fabricación de estructuras para la industria aeroespacial, y es adecuado para la fabricación de piezas de gran tamaño, con geometrías complejas y de gran precisión dimensional.

El proceso comienza con un modelado 3D mediante CAD de la pieza que quiere fabricarse. Una vez analizada la geometría, se generan las trayectorias que deben realizarse y se calcula el número de deposiciones que deben efectuarse para formar la pieza mediante un manipulador de control numérico. La deposición se ejecuta mientras se realiza el movimiento controlado por ordenador, fundiendo polvo 'in situ' mediante láser sobre un sustrato. En la Figura 1.36 se muestra esquemáticamente el proceso de deposición de polvo sobre el sustrato.

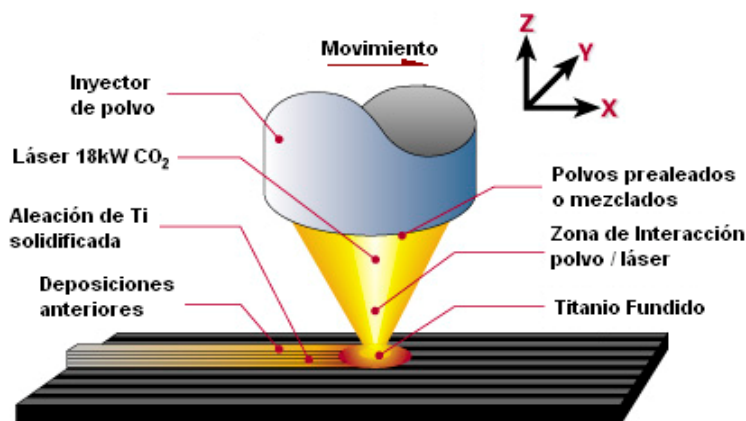
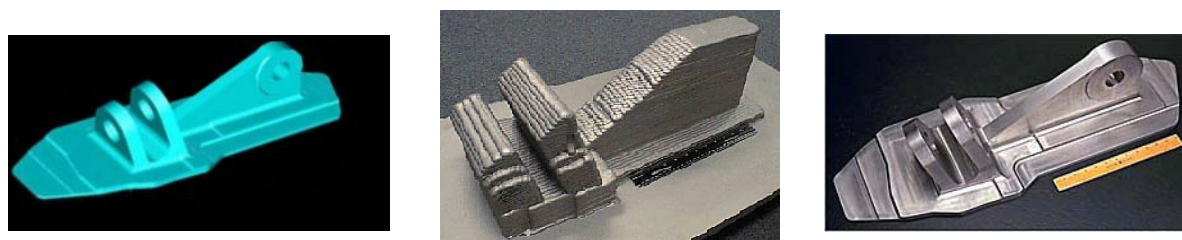


Figura 1.36: Deposición de polvo mediante 'Laser Additive Manufacturing' (LAM - AeroMet)

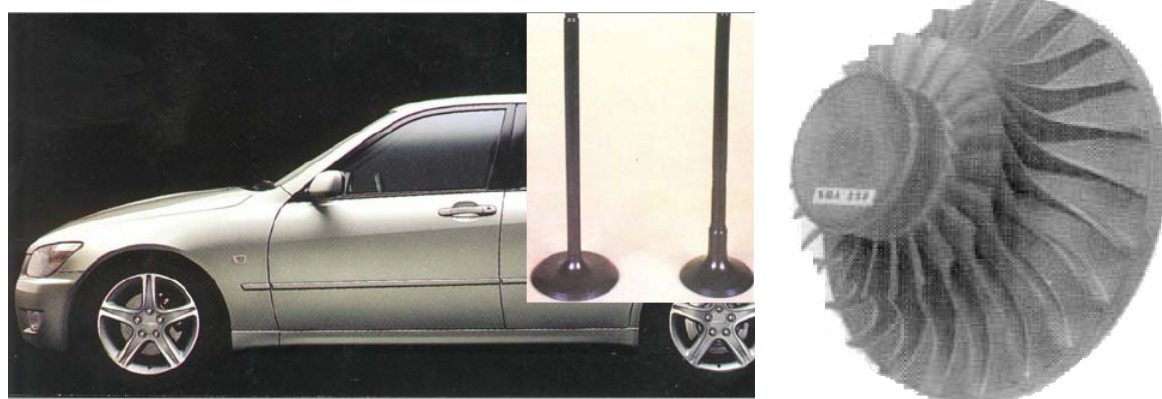
La fusión del polvo se realiza en una cámara con atmósfera controlada, obteniendo una alta reproducibilidad del material mediante el estricto control de los parámetros del proceso. En la Figura 1.37 se muestran las etapas principales para la fabricación de una pieza mediante laserforming: a la izquierda se muestra el modelo CAD, en el centro la pieza tras el proceso de deposición, y por último se presenta la pieza final tras el proceso de mecanizado. En el estado actual de desarrollo de la tecnología laserforming, la pieza realizada a partir de material depositado se ajusta más a la forma final de la pieza, produciéndose a día de hoy un notable menor desperdicio de material en el proceso de mecanizado.



**Figura 1.37: Diferentes etapas en el proceso de fabricación por ‘Laser Additive Manufacturing’. Izquierda: modelo CAD, Centro: preforma realizada por láser, Derecha: pieza final mecanizada**

### 1.2.4.3 Componentes de Ti PM en la actualidad

En la Figura 1.38 se muestran dos ejemplos de componentes de Ti fabricados por vía pulvimetalúrgica. A la izquierda de la imagen se muestran las válvulas de admisión y escape del Toyota Altezza en Japón (comercializado como Lexus IS 300 en Europa), realizadas a partir de mezcla de polvos elementales [51]. Las válvulas de admisión son de Ti-6Al-4V, mientras que las de escape son de un material compuesto derivado de la aleación TIMETAL 834 reforzada con un 5% de partículas de TiB para proporcionar resistencia hasta una temperatura de 800°C. A la derecha se muestra el impulsor de un misil, realizado a partir de polvo prealeado de Ti-6Al-4V por HIP.



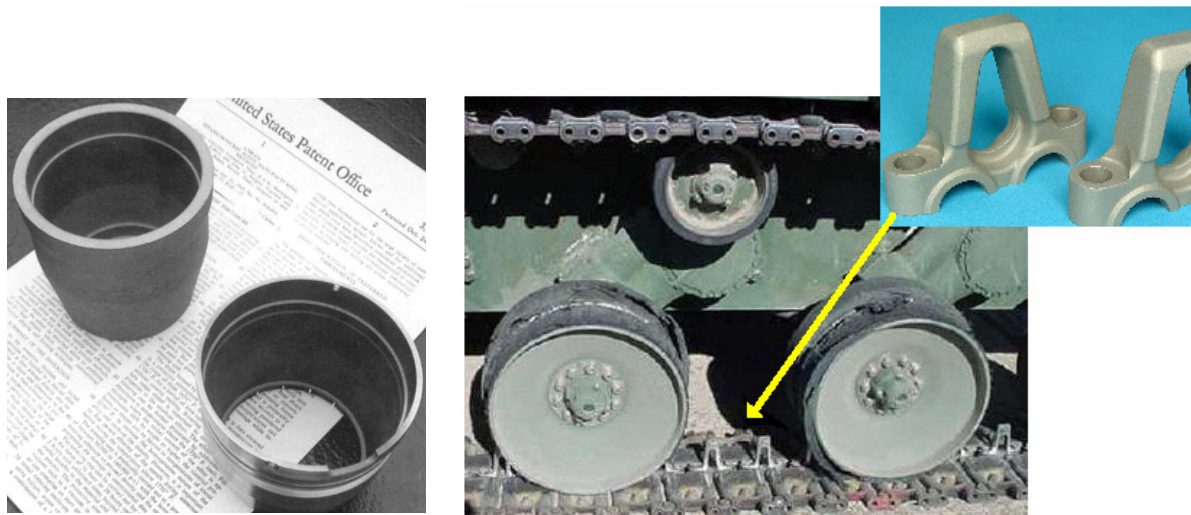
**Figura 1.38: Ejemplos de piezas realizadas por Ti PM. Izquierda: válvulas de fabricadas a partir de mezcla de polvos para el Toyota Altezza. Derecha: Impulsor de Ti-6Al-4V realizado por HIP a partir de polvos prealeados con encapsulamiento cerámico [51].**

La empresa Dynamet produce componentes de Ti y aleaciones de Ti mediante el proceso CHIP (*‘Cold and Hot Isostatic Pressing’*). También fabrica un material compuesto denominado CermeTi, consistente en Ti-6Al-4V reforzado con partículas de TiC o TiB, dando lugar a las variantes comerciales CermeTi-C y CermeTi-B respectivamente. Dynamet también desarrollado una tecnología para revestir Ti y otros metales con CermeTi, en superficies interiores o exteriores. Un ejemplo son válvulas con un núcleo de Ti-6Al-4V y con un cuerpo exterior de CermeTi. Las válvulas fabricadas con CermeTi poseen una excelente resistencia superficial al desgaste.

Para la fabricación de los materiales compuestos CermeTi, se emplean partículas aciculares de TiC y TiB<sub>2</sub> como aditivos en la mezcla base de los polvos. En la fabricación de los materiales CermeTi-B, se añaden partículas de TiB<sub>2</sub> en la mezcla inicial de polvos, que reaccionan in situ con el Ti transformándose en agujas de TiB durante la sinterización, que quedarán como refuerzo del material.



Estos materiales son empleados para la industria aeroespacial y militar, componentes de automoción, material deportivo, implantes médicos, materiales de herramientas, etc. En la Figura 1.39 se muestran ejemplos de componentes fabricados por Dynamet, realizados principalmente con la aleación Ti-6Al-4V, para la fabricación de misiles. La imagen derecha muestra el detalle de las guías centrales del sistema de avance de un carro de combate, fabricadas en CermeTi y desarrolladas para el ejército de los EEUU.



**Figura 1.39: Ejemplos de piezas de Ti fabricadas por Dynamet para la industria militar. Izquierda: preforma y pieza mecanizada de Ti-6Al-4V para la fabricación de misiles. Derecha: componente CermeTi para la guía del sistema de rodaje de un tanque**

El proceso CHIP también ha sido empleado para la fabricación de bielas para automoción. Las ventajas de las bielas fabricadas con CermeTi respecto a las fabricadas con acero son su ligereza, reducción de vibraciones en el motor y menor fricción. Respecto a las bielas de Ti, el CermeTi permite obtener bielas más rígidas, que no requieren recubrimientos y presentan el mismo tipo de rotura que el acero. Respecto al aluminio las bielas de CermeTi poseen una mayor resistencia específica, mejores propiedades a fatiga, no requieren un rediseño del motor y presentan mayor resistencia a temperaturas elevadas. En la Figura 1.40 se muestra una biela producida tras el proceso CHIP (izquierda), y una biela tras el proceso CHIP y posterior forja (derecha). En el centro de la figura se muestra una válvula producida por el mismo proceso.



**Figura 1.40: Ejemplos de piezas de Ti fabricadas por Dynamet para la industria de la automoción. Izquierda: biela producida por el proceso CHIP, Centro: válvula, Derecha: biela CHIP forjada**

Dynamet también fabrica material deportivo, como fundas para bates de baseball (mostrando la capacidad para fabricar componentes con paredes delgadas) y cuchillas para patines de hielo, que se mantienen afiladas durante más tiempo y son más ligeras que las cuchillas convencionales de acero (ver Figura 1.41).



**Figura 1.41: Artículos deportivos fabricados por Dynamet.**  
Izquierda: funda para bate de Baseball, Derecha: cuchillas para patines de hielo

En cuanto a las aplicaciones para implantes ortopédicos, el CermeTi presenta mejoras con respecto a los implantes de Ti en cuanto a su comportamiento a desgaste. Los implantes de Ti convencionales (para rodillas, caderas, etc) necesitan recubrimientos que prevengan la formación de residuos que se generan por el desgaste del material; sin embargo, los implantes de CermeTi no precisan de estos recubrimientos al tener una mayor resistencia a desgaste y no generar tantos residuos.

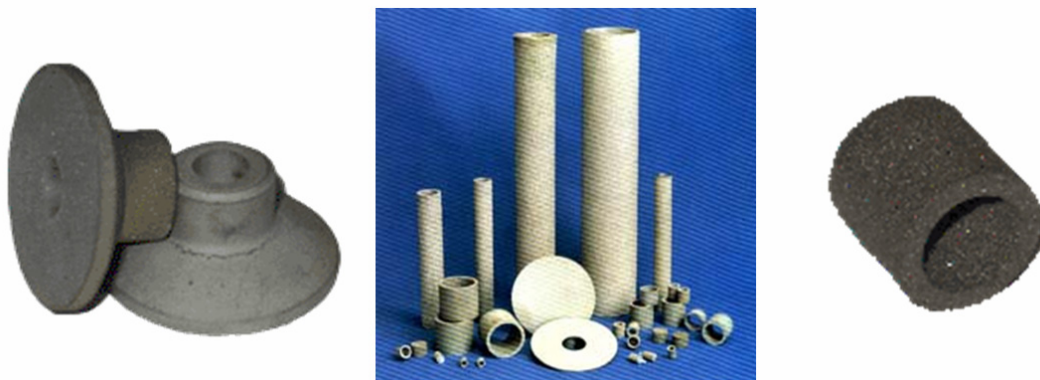
ADMA (ADvanced MAterials) es un fabricante de productos por vía pulvimetalúrgica que emplea materiales avanzados como el Ti, el Zr y el Nb. Uno de los componentes que fabrica son filtros porosos de Ti, asegurando que el material posee una excelente capacidad de filtrado. Diseñados para un rango amplio de aplicaciones, los filtros de Ti son rígidos, resistentes a impactos, fáciles de limpiar, resistentes a corrosión y oxidación en caliente, ligeros y duraderos. Por ello son adecuados para su empleo en medios agresivos. Mediante el proceso de fabricación controlan la porosidad de los materiales desde un 20% hasta un 65%, obteniendo filtros en los que se puede controlar con precisión la pérdida de presión en el fluido. El tamaño medio de poro varía entre 3 y 25  $\mu\text{m}$ . Los elementos filtrantes son fabricados a medida en diferentes formas como planchas, cilindros y discos. El filtro de mayor tamaño que fabrican tiene una superficie aproximada de  $2600\text{cm}^2$ , con espesores que pueden variar entre 0,25 mm y 100 mm.

ADMA también produce componentes para cabezas de palos de golf mediante técnicas pulvimetalúrgicas. Estos consisten en materiales de Ti con insertos de wolframio o combinaciones con otros materiales para conseguir una distribución de masa óptima en las cabezas de los palos (principalmente en las maderas, no siendo utilizados en los hierros).



**Figura 1.42: Madera de Ti con componentes realizados mediante prensado isostático en caliente**

Golden Land Ltd. es una compañía asentada en Ucrania y especializada en la fabricación de polvo de Ti y filtros porosos, estos últimos con la característica de tener una alta resistencia a la corrosión, pudiendo ser utilizados en servicio durante periodos prolongados. En la Figura 1.43 se muestran algunas de las geometrías que fabrican (principalmente mediante compactación isostática en frío).

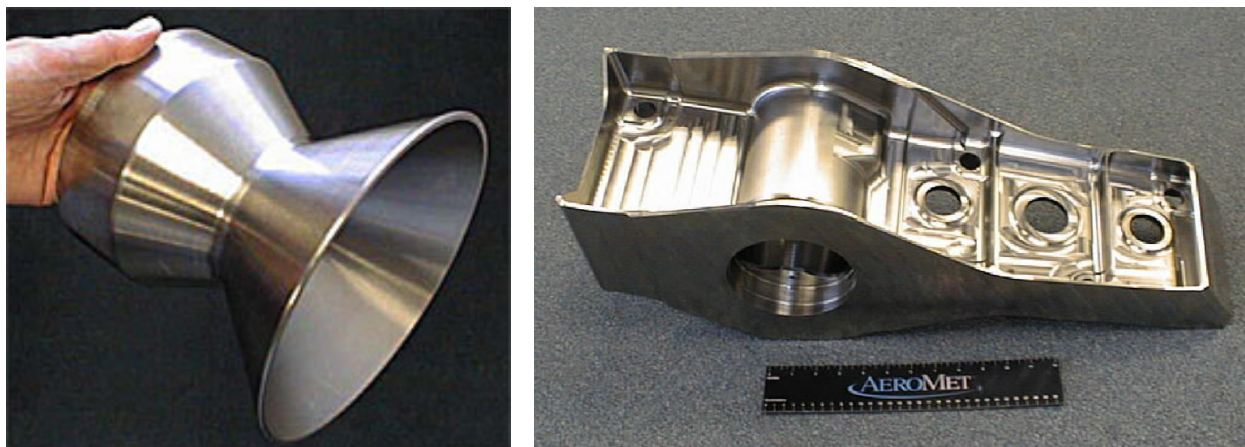


**Figura 1.43: Diferentes geometrías de filtros fabricados por Golden Land Ltd.**

Los productos fabricados por Golden Land son utilizados en la industria para el filtrado y limpieza de gases y líquidos. En la industria alimentaria se utilizan para la purificación de alcohol, agua, vinos y zumos. También son ampliamente utilizados en la industria química y farmacéutica, en la industria petrolífera y en algunas aplicaciones mecánicas.

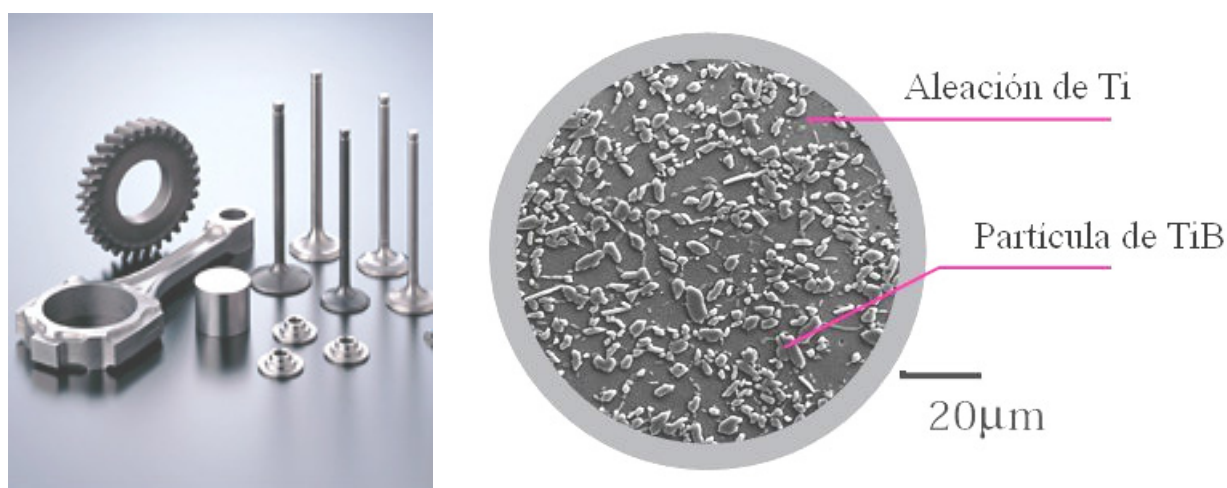
Aeromet es otra compañía especializada en la producción de piezas de aleaciones de Ti, mediante la técnica '*laserforming*', con aplicaciones para la industria aeronáutica (Boeing) y militar. Algunas de las piezas que son capaces de fabricar se muestran en la Figura 1.44.





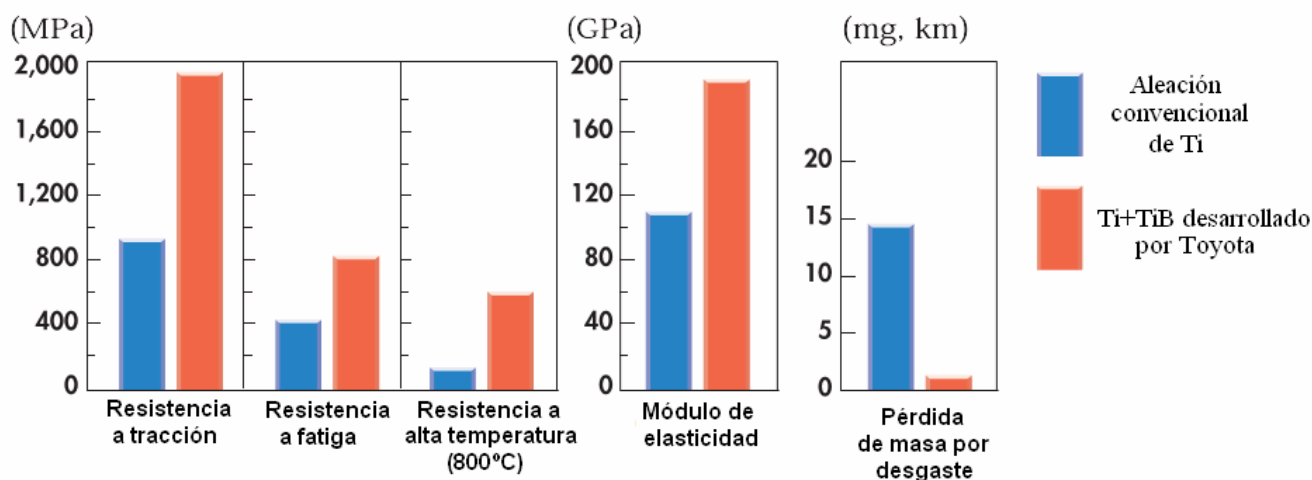
**Figura 1.44: Ejemplos de componentes de Ti (Ti-6Al-4V) fabricados por Aeromet**

Toyota ha desarrollado un proceso pulvimetalúrgico de producción de componentes de Ti reforzado con partículas de TiB para la fabricación de válvulas, bielas, engranajes y otros componentes del automóvil [45, 97]. El proceso comienza con la mezcla de polvos de Ti, polvos de elementos de aleación y polvo de  $\text{TiB}_2$ . Posteriormente el polvo es sometido a procesos de molienda (*'attrition'*), prensado, sinterización y trabajo en caliente. Algunas de las piezas desarrolladas y la microestructura obtenida en estos materiales se muestran en la Figura 1.45.



**Figura 1.45: Componentes Ti+TiB desarrollados por Toyota Central R&D Labs. por vía pulvimetalúrgica. A la derecha se muestra la microestructura de los materiales obtenidos.**

La producción de estos componentes se realiza con un coste competitivo debido a las ventajas que aporta el proceso pulvimetalúrgico, obteniendo materiales con propiedades mejoradas respecto a las aleaciones convencionales de Ti, como se muestra en los gráficos comparativos de la Figura 1.46.



**Figura 1.46: Comparación de propiedades entre una aleación de Ti convencional y el material compuesto Ti+TiB desarrollado por Toyota**

Otro de los materiales desarrollados por Toyota se denomina ‘*Gum metal*’, que combina un bajo módulo elástico con una elevada resistencia y una deformación elástica no alcanzada en materiales convencionales. La aleación tiene la composición Ti+25%mol (Ta, Nb, V) + (Zr, Hf, O), y se procesa por pulvimetalurgia mediante etapas de compactación, sinterización, trabajo en caliente y trabajo en frío. El bajo módulo elástico se obtiene mediante la combinación de los elementos V, Nb y Ta con el Ti, mientras que la alta resistencia se obtiene mediante la adición de Zr, Hf y O combinado con trabajo en frío. El material presenta varias características interesantes [109]:

- Bajo módulo elástico ( $\sim 70$  GPa) y alta resistencia ( $\sim 1100$  MPa)
- Superelasticidad, es decir, el material presenta valores de deformación elástica superiores a la de los metales convencionales y con un comportamiento elástico no lineal.
- Superplasticidad, que permite al material ser trabajado en frío sin endurecimiento por deformación.
- Coeficiente de dilatación casi nulo
- Módulo elástico constante en el rango de  $-200^{\circ}\text{C}$  a  $250^{\circ}\text{C}$

Este material está pensado para componentes del automóvil como resortes ligeros o juntas de metal, así como para otras aplicaciones: material médico, huesos artificiales, palos de golf, monturas de gafas (ya comercializadas), relojes de pulsera, etc.

Por el momento la industria del automóvil de consumo es conservadora, y ha ido introduciendo lentamente algunos componentes de Ti en los vehículos. En la Tabla 1.12 se muestran algunos de los componentes fabricados por PM o por otras técnicas, empleados en vehículos producidos en serie en los últimos años.

Tabla 1.12: Componentes de Ti introducidos en los automóviles en los últimos años [51]

Año	Componente	Material	Fabricante	Modelo
1992	Bielas	Ti-3Al-2V- Tierra rara	Honda	Acura NSX
1994	Bielas	Ti-6Al-4V	Ferrari	Todos 12-cil.
1996	Tornillos de llantas	Ti-6Al-4V	Porsche	Opción Sport wheel
1998	Pasadores pastillas de freno	Ti grado 2	Daimler	Clase-S
1998	Juntas de sellado de frenos	Ti grado 1s	Volkswagen	Todos
1998	Empuñadura palanca cambio	Ti grado 1	Honda	S2000 Roadster
1999	Bielas	Ti-6Al-4V	Porsche	GT3
1999	Válvulas	Ti-6Al-4V & PM-Ti	Toyota	Altezza 6-cil.
1999	Turbina del turbo	Ti-6Al-4V	Daimler	Camión diesel
2000	Muelles de suspensión	TIMETAL LCB	Volkswagen	Lupo FSI
2000	Tornillos de llantas	Ti-6Al-4V	BMW	Opción M-Techn.
2000	Retenes de válvulas	Aleaciones $\beta$ -Ti	Mitsubishi	Todos 1.8 l – 4-cil.
2000	Turbina del turbo	$\gamma$ -TiAl	Mitsubishi	Lancer
2001	Sistema de escape	Ti grado 2	General Motors	Corvette Z06
2001	Tornillos de llantas	Ti-6Al-4V	Volkswagen	GTI pack Sport
2002	Válvulas	Ti-6Al-4V & PM-Ti	Nissan	Infiniti Q45
2003	Muelles de suspensión	TIMETAL LCB	Ferrari	360 Stradale

Recientemente el grupo *Plansee (Plansee, Ceratizit y Sinterstahl) y Mitsubishi Materials Corporation* han firmado una ‘joint venture’ para aunar esfuerzos en el desarrollo de productos pulvimetalúrgicos. La nueva compañía de pulvimetalurgia producirá materiales en instalaciones ubicadas en Japón, Alemania, España, EEUU, Malasia y China, previéndose la producción de válvulas de Ti y TiAl.

#### 1.2.4.4 Futuro y expectativas de los materiales basados en Ti PM

El mercado del Ti representa una parte muy pequeña del mercado global de metales. Del total del Ti producido, el 45% se emplea en aplicaciones aeroespaciales, como piezas de motores de aeronaves civiles y militares, otro 45% se emplea en aplicaciones industriales donde es necesaria una alta resistencia a corrosión, y el 10% restante corresponde a aplicaciones creadas por nuevos mercados emergentes.

El volumen del mercado del Ti puede experimentar cambios drásticos mediante el desarrollo de aplicaciones por parte de industrias con un gran volumen de producción, como es la industria del automóvil. Sin embargo, las excelentes propiedades de algunos materiales competidores con el Ti, y el elevado precio del mismo dificultan el crecimiento de su cuota de mercado. Dentro de la industria aeronáutica, se han identificado algunos ejemplos de materiales que compiten con el Ti, como es el caso de los materiales compuestos de fibra de carbono en aplicaciones de baja temperatura, y las superaleaciones a altas temperaturas [110]. En el caso del automóvil, el Ti tiene su mayor competidor en las aleaciones férreas, y aunque las propiedades del Ti puedan ser superiores, no se ha introducido en industria convencional del automóvil debido a que su coste es muy superior. Es improbable que el Ti se emplee en el automóvil hasta que el binomio coste-prestaciones mejore al de los aceros. Incluso asumiendo las prestaciones óptimas de las aleaciones de Ti, será improbable encontrar aplicaciones si el coste del Ti supera el doble del coste de las piezas fabricadas en acero. Aunque el precio del Ti esponja es comparable al de los aceros inoxidables o al de los aceros de alta temperatura, la fabricación de piezas de Ti es notablemente más cara. Por otra parte, aunque la resistencia específica de las aleaciones de Ti es

incluso superior a la de los aceros de alta resistencia (aceros Maraging), el módulo de elasticidad del Ti es la mitad que el de los aceros, por lo que las reducciones de peso no son tan grandes como podría esperarse de los datos de densidad y resistencia específica.

Como se ha explicado en el apartado 1.1.8, se han realizado estudios que justifican algunas aplicaciones del Ti en el automóvil, encontrando ejemplos en los que el uso de Ti puede introducir mejoras en el rendimiento de los sistemas [55]. No obstante, la aplicación de las técnicas pulvimetalúrgicas para el procesado del Ti tiene que desarrollarse hasta demostrar la fiabilidad de los componentes fabricados y la economía del procesado. Este es el caso de las bielas fabricadas por pulvimetalurgia, desarrolladas eficientemente en acero y logrando reducir costes de mecanizado, pero que aún resultan caras de fabricar en Ti para poder ser introducidas en el automóvil de consumo.

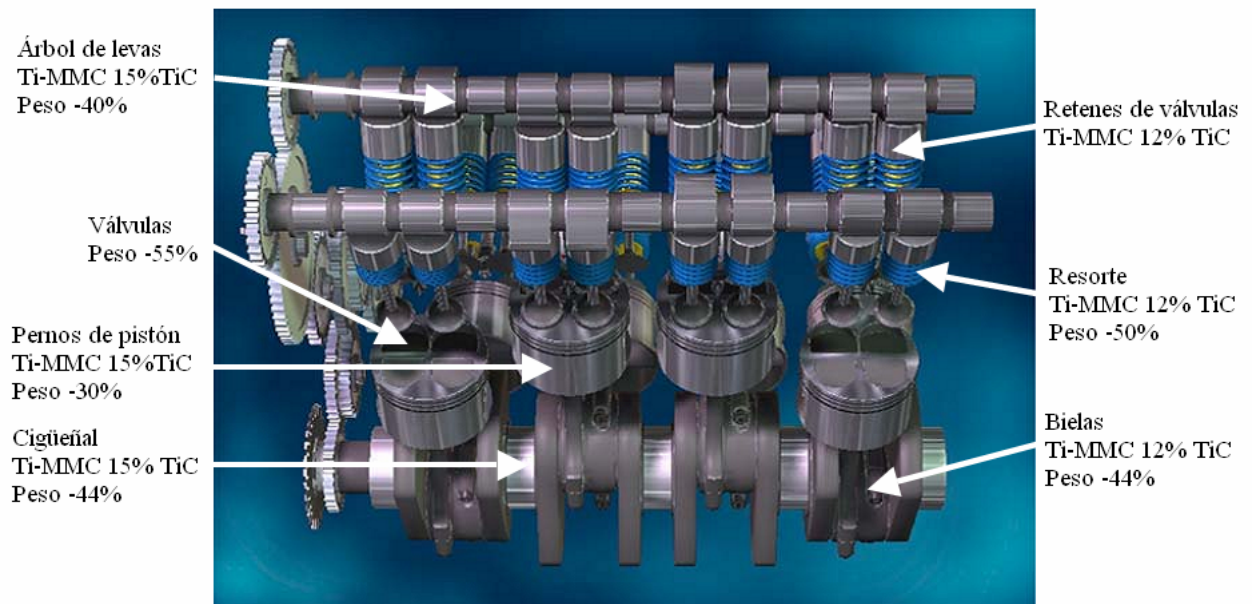
En ocasiones, las propiedades de las aleaciones férreas superan a las de las aleaciones de Ti, como en el caso de la resistencia al desgaste, por lo que la sustitución de éstas por Ti sólo se puede hacer mediante el desarrollo de materiales compuestos con refuerzo de partículas [111], como ocurre en el caso de los discos de freno [112]. El empleo de materiales compuestos, fácilmente procesables por pulvimetalurgia convencional, parece una vía prometedora para evitar los problemas comentados anteriormente. Se han realizado materiales compuestos de Ti, con refuerzo de TiB, obteniendo resistencias, módulos de elasticidad y resistencias al desgaste que hacen al Ti apto para ser empleado en aplicaciones de automoción [45]. Sin embargo, la resistencia a fatiga de los materiales pulvimetalúrgicos suele ser considerablemente inferior a la de los materiales producidos por forja, debido fundamentalmente a la porosidad residual de los primeros.

Asumiendo una disminución de coste del 50% en la extracción y producción del Ti, se han extrapolado cifras a medio plazo para algunas aplicaciones potenciales del Ti (ver Tabla 1.13), demostrando los beneficios de la introducción de economías de escala [54]. Muchas de estas aplicaciones incluyen el procesado pulvimetalúrgico directamente o bien como parte del proceso.

**Tabla 1.13: Aplicaciones potenciales a nivel mundial para el Ti [54]**

<b>Aplicación</b>	<b>Volumen (toneladas/año)</b>
Construcción y edificación	343.000
Tuberías	290.000
Sistemas de escape de automóviles	48.000
Utensilios de cocina	39.000
Implantes médicos	1.000

En la Figura 1.47 se muestran una serie de componentes de un motor de explosión susceptibles de ser sustituidos por materiales base Ti (aleaciones o materiales compuestos). En la figura se detalla el tipo de material y el ahorro de peso que se produce tras la sustitución del material convencional [51]. La necesidad de emplear materiales con refuerzo cerámico, prácticamente limita el proceso de producción a las técnicas pulvimetalúrgicas. Las investigaciones más recientes están tratando de introducir nanorefuerzos cerámicos en forma de partículas y fibras [113, 114].



**Figura 1.47:** Componentes susceptibles de ser sustituidos en el motor de un automóvil. Se muestra el material sustitutivo y el ahorro de peso asociado al cambio de material [51].

En la Tabla 1.14 se muestra un resumen de los componentes de vehículos pesados que tienen una probabilidad moderada-alta de ser sustituidos por componentes de Ti [7].

Tabla 1.14: Resumen de componentes de vehículos pesados con probabilidad moderada-alta de ser sustituidos por Ti [7]

Componente	Material Candidato Ventajas (+) / Inconvenientes (-)	Opciones de procesado
Rotor del compresor del turbo  ( <i>'Turbocharger compressor rotor'</i> )	Ti-6Al-4V  + Menores emisiones  - Coste 2x, mayor densidad que el Al	Conformado: Moldeo a la cera perdida para gran volumen de producción; Uso de moldes permanentes con insertos.  PM: Moldeo por inyección de polvos  Mecanizado.
Válvulas del motor	Ti-6Al-4V, TiAl, Materiales compuestos. En fase de desarrollo.  + Menos Emisiones  - Coste del Ti 3-5x	Conformado: Moldeo a la cera perdida o moldes permanentes.  PM: <i>'Cold isostatic pressing'</i> (CIP)  Uniones, recubrimientos, mecanizado.
Ballestas	Sin desarrollar  + Más rendimiento (bajo modulo), menos peso  - Coste	Conformado: Molde permanente.  PM: CIP, Sinterización+Forja  Mecanizado, forja, trabajo en caliente
Rotor de la turbina del turbo  ( <i>'Turbocharger Turbine rotor'</i> )	TiAl Durabilidad demostrada.  + Reducción del 50% de la inercia=menos emisiones  - Coste 2x Inconel	Conformado: Moldeo a la cera perdida para gran volumen de producción; Uso de moldes permanentes con insertos.  PM: Moldeo por inyección de polvos  Mecanizado.
Árbol de levas	Fiabilidad demostrada excepto en desgaste  + Reducción de peso  - Coste. Los diseños de nuevos motores sin árbol de levas eliminan el tren de válvulas.	Conformado: Moldeo a la cera perdida o moldes permanentes  PM: CIP, PIM  Mecanizado
Pistón, bulón del pistón, bielas	Prototipos realizados de bielas y bulones  + Reducción de peso - Menor beneficio en motores diesel debido a las bajas rpm	Conformado: Moldeo a la cera perdida o moldes permanentes  PM: Prensado  Mecanizado

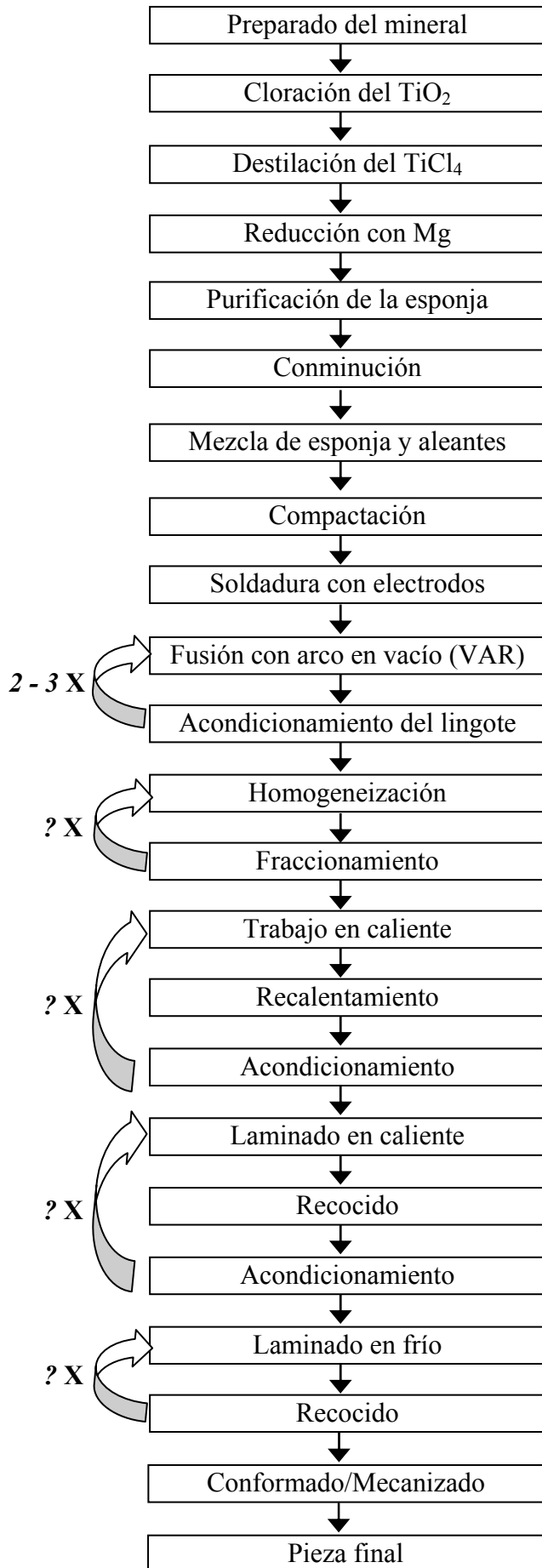
A corto plazo, las oportunidades del Ti pulvimetalúrgico en aplicaciones de automoción emergerán en pequeños nichos de mercado. Las mayores oportunidades de crecimiento se prevén en áreas menos sensibles al coste, como en la industria médica, en artículos deportivos [115], joyería, y hasta cierto punto en los mercados de la industria aeroespacial y militar [116]. La industria pulvimetalúrgica de la automoción es consciente de las nuevas oportunidades del mercado, y está diversificando su actividad hacia aplicaciones médicas [117, 118]. Las características de biocompatibilidad y bajo módulo elástico hacen que el Ti tenga una clara ventaja competitiva respecto al acero en aplicaciones médicas, lo que augura un potencial de crecimiento que promueve la investigación de aleaciones porosas preparadas mediante técnicas PM [46, 119-123].

### 1.2.5 Comparación del procesado convencional con el procesado PM

Desde la extracción de los minerales precursores del Ti, el método convencional y la pulvimetalurgia, comparten todas las etapas relativas a la producción de Ti elemental. En la Figura 1.48 se muestran esquemáticamente las etapas desde la extracción del mineral hasta la producción de una pieza. Desde el punto de vista pulvimetalúrgico, se eliminan las etapas de refusión y se sustituyen por la sinterización, llevada a cabo en hornos de vacío por debajo de la temperatura de fusión del material. Además, la vía pulvimetalúrgica convencional tiene la capacidad de producir la forma final de la pieza, por lo que se evitan los costes asociados a las distintas etapas de forja y los costes finales de mecanizado. El prensado de los compactos es diferente en las dos tecnologías, ya que para el procesado pulvimetalúrgico es necesario disminuir el tamaño de la esponja hasta convertirla en polvo, mientras que en la metalurgia convencional el tamaño de la esponja puede ser notablemente superior. La disminución de tamaño de la esponja para fabricar polvo aumenta la superficie expuesta en contacto con la atmósfera, introduciendo impurezas de oxígeno que limitan la pureza del material y disminuyen la ductilidad del producto final. La industria aeronáutica, que precisa de materiales con una alta fiabilidad y altas prestaciones, prefiere la vía convencional a la pulvimetalúrgica, por lo que la pulvimetalurgia no se ha desarrollado tanto como las técnicas convencionales para la producción de componentes de Ti. El desarrollo de la industria pulvimetalúrgica del Ti tiene que ser impulsado por industrias menos conservadoras, que puedan admitir propiedades de los materiales y métodos de procesado menos exigentes que los requeridos por la industria aeronáutica.

Dentro de la pulvimetalurgia, la vía convencional de prensado y sinterización, parece la más viable para producir componentes con el mínimo coste de fabricación. El post-procesado de los materiales, como el prensado isostático en caliente, los tratamientos térmicos, y los tratamientos superficiales, son procesos costosos que elevan el precio del material final, y alejan al Ti de ser aplicado en la industria del automóvil [45].

## **METALURGIA CONVENCIONAL**



## **PULVIMETALURGIA**

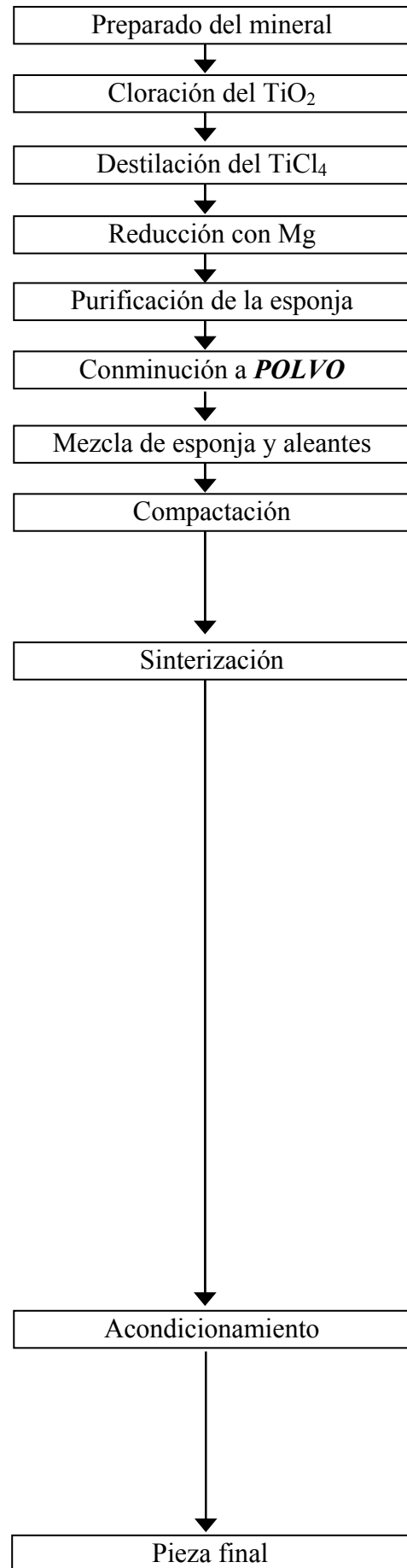


Figura 1.48: Comparación entre las etapas de procesado del Ti por el método convencional (izquierda) y pulvimetalúrgico (derecha) [4]



Un ejemplo de aplicación de técnicas pulvimetalúrgicas para el procesado del Ti es el laminado directo de polvo (*'Direct powder rolling'*). En la Figura 1.49 se muestra la secuencia de etapas para obtener una plancha por laminado directo de polvo en comparación con el proceso metalúrgico convencional.

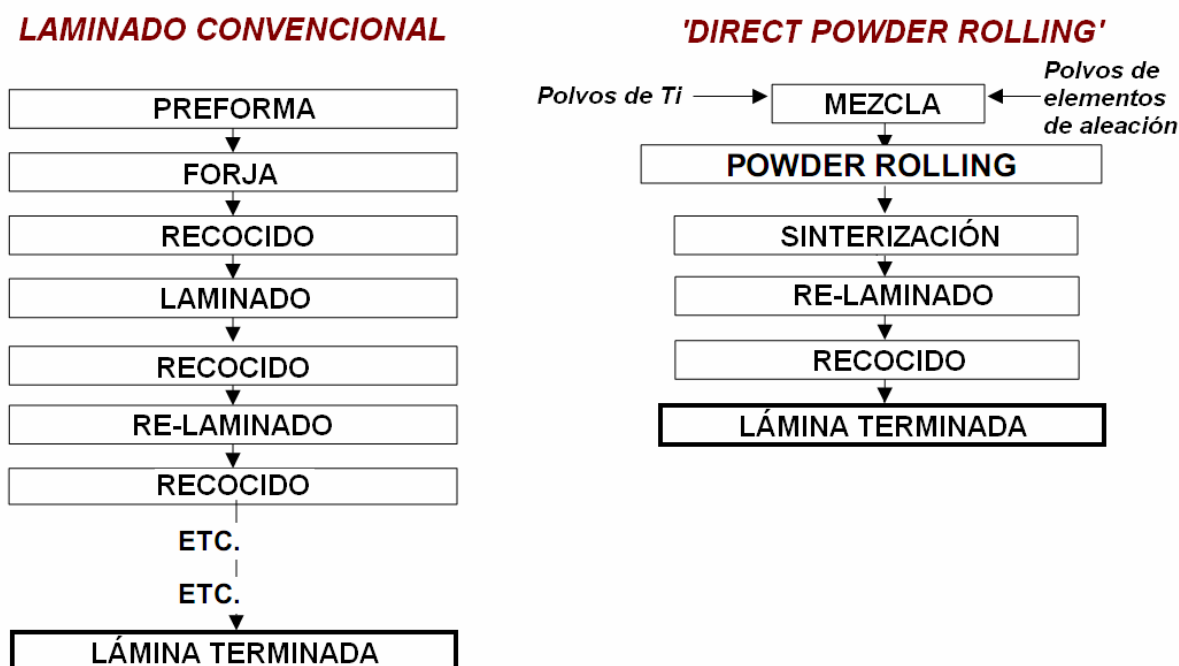


Figura 1.49: Comparación entre la fabricación de chapas mediante laminado convencional y mediante 'Direct Powder Rolling'

En la Figura 1.50 se muestra el esquema del proceso pulvimetalúrgico convencional para la fabricación de piezas. A simple vista se observa que el procesado evita etapas costosas del procesamiento convencional del Ti, como las reiteradas fusiones del material, los laminados y los acondicionamientos de las preformas.



Figura 1.50: Secuencia del procesado pulvimetalúrgico convencional

En el gráfico de la Figura 1.51 [4] se desglosa el coste de las etapas principales en la producción de una plancha de Ti por metalurgia convencional. Casi el 40% del coste se debe a la obtención de Ti metálico. La obtención del lingote de aleación homogéneo representa el 15% del coste, mientras que casi un 50% del coste total corresponde a los pasos subsiguientes para conformar la lámina. Según este desglose, la vía pulvimetalúrgica podría ahorrar en torno al 50% del coste de producción en comparación con el procesamiento convencional. Además, los nuevos métodos de producción de Ti elemental descritos en el apartado 1.2.2.2 pueden reducir aún más el coste de producción de componentes de Ti, especialmente por vía pulvimetalúrgica, ya que producen Ti directamente en forma de polvo.

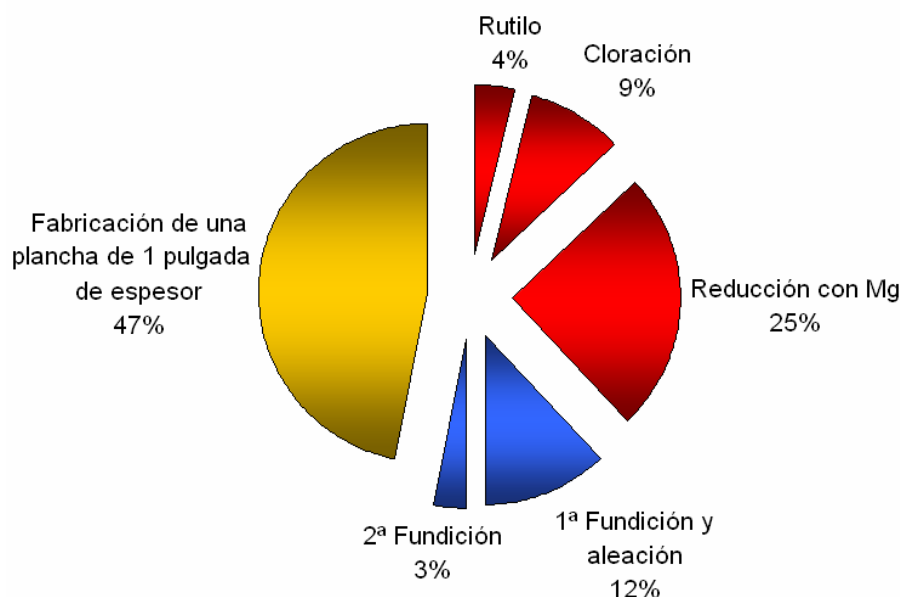


Figura 1.51: Desglose de los costes de fabricación para una plancha de Ti de 1 pulgada de espesor [4]

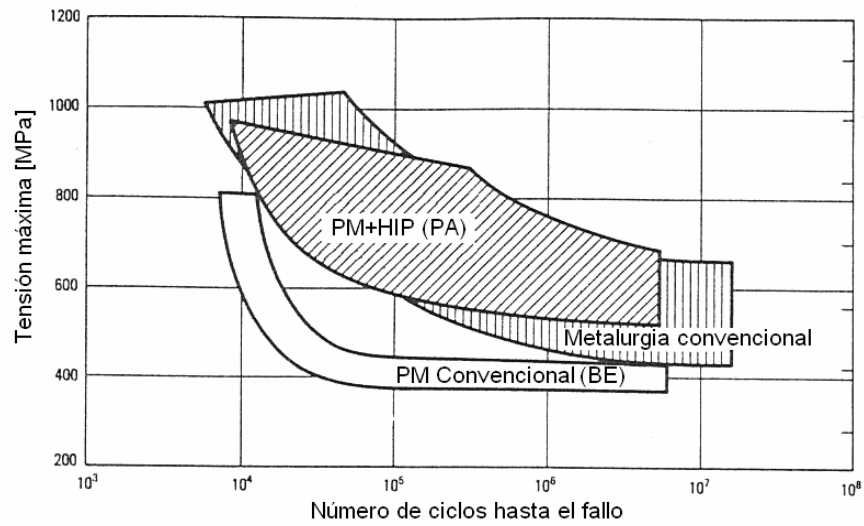
Las propiedades mecánicas de los materiales pulvimetalúrgicos son similares a las que se obtienen mediante las técnicas de fabricación convencionales. En la Tabla 1.15 se muestran los valores de resistencia y deformación de la aleación Ti-6Al-4V fabricada por distintas técnicas de fabricación. Los valores de resistencia de los materiales pulvimetalúrgicos son del mismo orden que los obtenidos mediante técnicas convencionales, sin embargo la deformación es muy dependiente del nivel de porosidad. El procesado mediante prensado y sinterización proporciona materiales con cierto grado de porosidad, por lo que es necesario un post-procesado por HIP para obtener materiales con valores de deformación del mismo orden que los obtenidos mediante las técnicas convencionales.

Tabla 1.15: Resistencia y deformación del Ti-6Al-4V fabricado por distintas técnicas de fabricación

Método de fabricación	Tratamiento	UTS [MPa]	Deformación (%)	Referencia
Metalurgia convencional	Recocido	900-993	14	[19]
	STM	1172	10	
Moldeo	Recocido	930	12	[11]
PM	PS	941	-	[124]
	PS+HIP	971	11	[48]
	PS+WQ+HIP	951	15	

\*STM=Solubilización+temple+maduración, PS=prensado+sinterización, WQ=temple en agua, HIP=prensado isostático en caliente

En la Figura 1.52 se presenta un gráfico que muestra la resistencia a fatiga de la aleación Ti-6Al-4V fabricada por técnicas pulvimetalúrgicas y por metalurgia convencional. La resistencia a fatiga de los materiales pulvimetalúrgicos fabricados mediante prensado y sinterización es claramente inferior respecto a los materiales fabricados por metalurgia convencional debido a la porosidad residual de los materiales. El procesado por HIP, empleando polvos sin contenido de sales residuales, mejora notablemente la resistencia a fatiga de los materiales, comparable a la de los materiales forjados.



**Figura 1.52:** Comparación de la resistencia a fatiga del Ti-6Al-4V fabricado por técnicas pulvimetalúrgicas y por metalurgia convencional [8]

### 1.3 Referencias

- [1] M. A. Hunter, Metallic titanium, *Journal of the American Chemical Society*, 1910, vol.32, pp.330.
- [2] M. A. Hunter, Early History of Titanium, *Journal of Metals*, 1953, vol.5, pp.130-132.
- [3] W. J. Kroll, The production of ductile titanium, *Transactions of the American Electrochemical Society*, 1940, vol.78, pp.35-47
- [4] Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies. A Study Performed for US Department of Energy and Oak Ridge National Laboratory. Subcontract 4000023694, Vancouver, WA 98664, USA: EHKTechnologies, 2004.
- [5] R. A. Chernenkoff, W. F. Jandeska, J. C. Lynn, Low-cost powder metallurgy technology for particle-reinforced titanium automotive components: manufacturing process feasibility study, In: F. P. Report, editor, *Automotive Lightweighting Materials: Contractor: U.S. Automotive Materials Partnership*, 2004.
- [6] C. A. Lavender, Low-cost titanium evaluation, In: F. P. Report, editor, *Automotive Lightweighting Materials: Contractor: Pacific Northwest national laboratory*, 2004.
- [7] Opportunities for Low Cost Titanium in Reduced Fuel Consumption, Improved Emissions, and Enhanced Durability Heavy-Duty Vehicles. Subcontract 4000013062, Vancouver, WA 98664, USA: EHKTechnologies, 2002.
- [8] M. J. Donachie, *Titanium. A Technical Guide*, USA: ASM International, 1988.
- [9] D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thompson, *Titanium in medicine: Materials Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*: Springer, 2001.
- [10] I. J. Polmear, *Light Alloys. Metallurgy of the light metals*: Edward Arnold, 1989.
- [11] R. Boyer, G. Welsch, E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*: ASM-International, 1998.
- [12] C. Leyens, M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*: Wiley-VCH, 2003.
- [13] G. Lütjering, J. C. Williams, *Titanium. Engineering Materials and Processes*, Berlin-Heidelberg: Springer, 2003.
- [14] N. Stanford, P. S. Bate, Crystallographic variant selection in Ti-6Al-4V, *Acta Materialia*, 2004, vol.52, pp.5215-5224.
- [15] R. I. Jaffee, The Physical Metallurgy of Titanium Alloys, *Progress in Metal Physics*, 1958, vol.7, pp.65-163.
- [16] *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*: ASM International, 1987.
- [17] V. A. Joshi, *Titanium Alloys: an atlas of structures and fracture features*, Boca Raton FL (US): CRC Press, Taylor & Francis, 2006.
- [18] G. Lütjering, Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys, *Materials Science and Engineering A*, 1999, vol.263, pp.117-126.
- [19] *Guide to engineered materials (GEM2002)*, *Advanced materials & processes*, 2001, vol.159, pp.29-184.
- [20] Y. Kosaka, S. P. Fox, K. Faller, S. H. Reichman, Properties and processing of TIMETAL LCB, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, vol.14, pp.792-798.
- [21] H. Hotta, M. Abe, T. Kuji, H. Uchida, Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, vol.439, pp.221-226.
- [22] Y. Liu, L. F. Chen, H. P. Tang, C. T. Liu, B. Liu, B. Y. Huang, Design of powder metallurgy titanium alloys and composites, *Materials Science and Engineering: A*, 2006, vol.418, pp.25-35.
- [23] O. M. Ivasishin, Cost-effective manufacturing of titanium parts with powder metallurgy approach, *Materials Forum 2005*, vol.29, pp.1-8.

- [24] D. V. Louzguine-Luzgin, L. V. Louzguina-Luzgina, H. Kato, A. Inoue, Investigation of Ti-Fe-Co bulk alloys with high strength and enhanced ductility, *Acta Materialia*, 2005, vol.53, pp.2009-2017.
- [25] D. Kuroda, H. Kawasaki, A. Yamamoto, S. Hiromoto, T. Hanawa, Mechanical properties and microstructures of new Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr system alloys, *Materials Science and Engineering: C*, 2005, vol.25, pp.312-320.
- [26] D. Kuroda, H. Kawasaki, S. Hiromoto, T. Hanawa, Development of new Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr system alloys for biomedical applications, *Materials Transactions*, 2005, vol.46, pp.1532-1539.
- [27] M. Koike, C. Ohkubo, H. Sato, H. Fujii, T. Okabe, Evaluation of cast Ti-Fe-O-N alloys for dental applications, *Materials Science and Engineering: C*, 2005, vol.25, pp.349-356.
- [28] D. Holland-Moritz, O. Heinen, D. M. Herlach, Phase selection during solidification of undercooled Ti-Fe-Si-O melts, *Materials Science and Engineering: A*, 2005, vol.413-414, pp.403-407.
- [29] D. V. Louzguine, H. Kato, L. V. Louzguina, A. Inoue, High-strength binary Ti-Fe bulk alloys with enhanced ductility, *Journal of Materials Research*, 2004, vol.19, pp.3600-3606.
- [30] D. V. Louzguine, H. Kato, A. Inoue, High strength and ductile binary Ti-Fe composite alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, vol.384, pp.L1-L3.
- [31] D. B. Lee, K. B. Park, H. W. Jeong, S. E. Kim, Mechanical and oxidation properties of Ti-xFe-ySi alloys, *Materials Science and Engineering A*, 2002, vol.328, pp.161-168.
- [32] D. J. Lin, C. P. Ju, J. H. C. Lin, Structure and properties of cast Ti-Fe alloys, *Transactions of the American Foundrymen's Society*, Vol 107, 1999, vol.107, pp.859-864.
- [33] K. Inoue, M. Ikeda, S. Komatsu, T. Sugimoto, K. Kamei, The change in resistivity, hardness and microstructure of beta Ti-Fe binary alloys with accumulative isochronal aging, *Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1998, vol.84, pp.206-211.
- [34] K. Majima, T. Hirata, M. Yamamoto, H. Nagai, K. Shouji, Microstructures and Tensile Properties of Hot Isostatically Pressed Ti-Fe Alloys, *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1988, vol.52, pp.1113-1120.
- [35] K. Majima, T. Isons, K. Shoji, Effect of ( $\alpha + \beta$ ) Quenching on the Mechanical Properties of Sintered Ti-Fe Binary Alloys., *Japan society of powder and Powder Metallurgy*, 1987, vol.34 pp.349-354.
- [36] K. Majima, T. Isono, K. Shouji, Effect of heat treatment on the sintered Ti-Fe alloys *Sintering* 87, 1987, vol.1, pp.599-604.
- [37] J. E. Smugeresky, D. B. Dawson, New titanium alloys for blended elemental powder processing, *Powder Technology*, 1981, vol.30, pp.87-94.
- [38] S. N. Mandzhgaladze, E. A. Margiani, D. N. Pirtskhalava, M. P. Mikaberidze, T. T. Nartova, N. A. Zuykova, Corrosion-Resistance and Polarization Properties of Ti-Fe Alloys, *Russian Metallurgy*, 1978, pp.156-159.
- [39] F. C. Holden, H. R. Ogden, R. I. Jaffee, Heat Treatment and Mechanical Properties of Ti-Fe Alloys, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1956, vol.206, pp.521-528.
- [40] R. J. Van Thyne, H. D. Kessler, H. M., The systems Titanium-Chromium and Titanium-Iron, *Transactions of American Society for Metals*, 1952, vol.44, pp.974-989.
- [41] M. M. Stupel, M. Ron, B. Z. Weiss, Phase identification in titanium rich Ti-Fe systems by Mössbauer spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, 1976, vol.7, pp.6-12.
- [42] S. G. Fedotov, N. F. Kvasova, S. E. P., Phase transformations in unstable alloys of titanium and iron. , *Russian Metallurgy*, 1975, vol.3, pp.162-165.
- [43] L. P. Odinkova, B. A. Brusilovskiy, Decomposition of the beta phase in the titanium-iron alloys during continuous cooling, *Physics of Metals and Metallography*, 1971, vol.31, pp.41-45.
- [44] F. H. Froes, Cost effective synthesis, processing and applications of light-weight metallic materials, *Materials Technology*, 2006, vol.21, pp.94-101.

- [45] T. Saito, A cost-effective P/M titanium matrix composite for automobile use, *Advanced Performance Materials*, 1995, vol.2, pp.121-144.
- [46] R. P. Siqueira, H. R. Z. Sandim, A. O. F. Hayama, V. A. R. Henriques, Microstructural evolution during sintering of the blended elemental Ti-5Al-2.5Fe alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol.476, pp.130-137.
- [47] F. Sun, K. O. O. Yu, Development of cost effective blended elemental powder metallurgy Ti alloys, *Innovations in Titanium Technology*, 2007, pp.19-27.
- [48] M. Hagiwara, S. Emura, Blended elemental P/M synthesis of titanium alloys and titanium alloy-based particulate composites, *Progress in Powder Metallurgy*, Pts 1 and 2, 2007, vol.534-536, pp.777-780.
- [49] M. Hagiwara, S. Emura, Blended elemental P/M synthesis and property evaluation of Ti-1100 alloy, *Materials Science and Engineering A*, 2003, vol.352, pp.85-92.
- [50] M. Hagiwara, S. Emura, Y. Kawabe, S. J. Kim, Low cost synthesis of P/M Ti alloys and Ti-based particulate composites with improved high cycle fatigue strength, *Non-Aerospace Applications of Titanium*, 1998, pp.21-28.
- [51] F. H. Froes, H. Friedrich, J. Kiese, D. Bergoint, Titanium in the family automobile: The cost challenge, *Jom*, 2004, vol.56, pp.40-44.
- [52] H. Friedrich, J. Kiese, H.-G. Haldenwanger, A. Stich, Titanium in Automotive Applications—Nightmare, Vision, or Reality, *Proceedings, 10th World Conference on Titanium*, Weinheim, Germany, 2003, pp.3393–3402.
- [53] H. J. Rack, J. I. Qazi, Titanium alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*, 2006, vol.26, pp.1269-1277.
- [54] T. E. Norgate, G. Wellwood, The potential applications for titanium metal powder and their life cycle impacts, *Jom*, 2006, vol.58, pp.58-63.
- [55] K. Faller, Management justification to select Titanium automotive components, *SAE 2002 World Congress*, Detroit, Michigan, USA: Society of Automotive Engineers (SAE), 2002, pp.27-34.
- [56] T. Tetsui, Development of a TiAl turbocharger for passenger vehicles, *Materials Science and Engineering A*, 2002, vol.329-331, pp.582-588.
- [57] E. J. Wall, R. Sullivan, J. Carpenter, Progress Report for Automotive Lightweighting Materials. FY 2006, Washington: U.S. Department of Energy, 2007.
- [58] E. J. Wall, R. Sullivan, J. Carpenter, Progress Report for Automotive Lightweighting Materials. FY2004., Washington: U.S. Department of Energy, 2005.
- [59] Y. Kosaka, S. P. Fox, K. Faller, S. H. Reichman, Development of low cost titanium alloy sheets for automotive exhaust applications, *Symposium on Cost Affordable Titanium held at the 2004 TMS Annual Meeting*, 2004, pp.69-76.
- [60] P. X. Fu, X. H. Kang, Y. C. Ma, K. Liu, D. Z. Li, Y. Y. Li, Centrifugal casting of TiAl exhaust valves, *Intermetallics*, 2008, vol.16, pp.130-138.
- [61] K. Gebauer, Performance, tolerance and cost of TiAl passenger car valves, *Intermetallics*, 2006, vol.14, pp.355-360.
- [62] M. Blum, G. Jarczyk, H. Scholz, S. Pleier, P. Busse, H.-J. Laudenberg, K. Segtrop, R. Simon, Prototype plant for the economical mass production of TiAl-valves, *Materials Science and Engineering A*, 2002, vol.329-331, pp.616-620.
- [63] T. Noda, Application of cast gamma TiAl for automobiles, *Intermetallics*, 1998, vol.6, pp.709-713.
- [64] C. Yuyong, X. Shulong, T. jing, K. Fantao, W. Huiguang, Reaction of titanium with different mould shell materials, *International Technology and Innovation Conference- ITIC*, 2006, vol.Section I, *Advanced Manufacturing Technology*, pp.439-442.
- [65] R. I. Jaffee, H. R. Ogden, D. J. Maykuth, Alloys of Titanium with Carbon, Oxygen, and Nitrogen, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1950, vol.188, pp.1261-1266.

- [66] R. I. Jaffee, I. E. Campbell, The Effect of Oxygen, Nitrogen, and Hydrogen on Iodide Refined Titanium, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1949, vol.185, pp.646-654.
- [67] E. Poulsen, Safety-related problems in the titanium industry in the last 50 years, Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 2000, vol.52, pp.13-17.
- [68] S. C. Evans, D. R. McLaughlin, A thermodynamic investigation into reactive-metal melting-furnace explosions, Jom, 2005, vol.57, pp.49-52.
- [69] M. Ward-Close, Conference Reports and World Titanium View. Presentation at: The 11th World Conference on Titanium (TMS2007). QinetiQ 2007.
- [70] S. J. Gerdemann, Titanium process technologies, Advanced materials & processes, 2001, vol.159, pp.41-43.
- [71] F. H. S. Froes, M. N. Gungor, M. A. Imam, Cost affordable titanium - An update, Symposium on Innovations in Titanium Technology held at the 2007 TMS Annual Meeting, 2007, pp.3-11.
- [72] G. Crowley, How to extract low-cost titanium, Advanced materials & processes, 2003, vol.161, pp.25-27.
- [73] K. S. Weil, Y. Hovanski, C. A. Lavender, Effects of  $\text{TiCl}_4$  purity on the sinterability of Armstrong-processed Ti powder, Journal of Alloys and Compounds, vol.In Press, Corrected Proof.
- [74] G. Cobel, F. Fisher, L. E. Snyder, Electrowinning of Ti from Ti Tetrachloride Pilot Plant Experience and Production Plant Projectors, Titanium '80, Science and Technology, 1980, pp.1969-1976.
- [75] J. Ding, J. Wu, D. MacFarlane, W. E. Price, G. Wallace, Induction of titanium reduction using pyrrole and polypyrrole in the ionic liquid ethyl-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulphonyl)amide, Electrochemistry Communications, 2008, vol.10, pp.217-221.
- [76] J. C. Withers, J. Laughlin, R. O. Loutfy, Processing routes to produce titanium from  $\text{TiO}_2$ , Innovations in Titanium Technology, 2007, pp.109-115.
- [77] G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing, Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride, Nature, 2000, vol.407.
- [78] M. Ma, D. Wang, W. Wang, X. Hu, X. Jin, G. Z. Chen, Extraction of titanium from different titania precursors by the FFC Cambridge process, Journal of Alloys and Compounds, 2006, vol.420, pp.37-45.
- [79] Revolutionising the materials cycle, Materials World, 2003, vol.11, pp.10-12.
- [80] A. J. Fenn, G. Cooley, D. Fray, L. Smith, Exploiting FFC Cambridge process, Advanced materials & processes, 2004, vol.162, pp.51-53.
- [81] G. D. Rigby, I. P. Ratchev, R. I. Olivares, K. Mukunthan, S. A. Bliznyukov, A. A. Shook, Polar™ Titanium – Development of the BHP Billiton Titanium Metal Production Process, Presentation at: Titanium 2005 – Emerging Technologies session, 21st Annual ITA Conference, 25-27 September 2005, Scottsdale, AZ, USA, 2005.
- [82] V. Moxson, O. N. Senkov, E. G. Baburaj, F. H. Froes, Production, characterization and applications of low cost titanium powder products, 1998 TMS Annual Meeting on Non-Aerospace Applications of Titanium, San Antonio, Texas, 1998, pp.127-134.
- [83] E. G. Baburaj, D. Linch, O. H. Senkov, K. Prsbrey, P. McCormick, F. H. S. Froes, Production of low cost titanium, Non-Aerospace Applications of Titanium, 1998, pp.89-97.
- [84] B. E. Hurless, F. H. Froes, Lowering the cost of Titanium, The AMPTIAC Quarterly, vol.6.
- [85] Y. Kosaka, S. P. Fox, K. Faller, S. H. Reichman, D. Tilly, Low cost processes for automotive titanium materials, Symposium on Cost Affordable Titanium held at the 2004 TMS Annual Meeting, 2004, pp.77-84.
- [86] F. C. Campbell, Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials: Elsevier, 2006.

- [87] L. Nastac, M. N. Gungor, I. Uçok, K. L. Klug, W. T. Tack, Advances in investment casting of Ti-6Al-4V alloy: a review, *International Journal of Cast Metals Research*, 2006, vol.19, pp.73-93.
- [88] F. H. Froes, M. N. Gungor, M. A. Imam, Cost-affordable titanium: The component fabrication perspective, *Jom*, 2007, vol.59, pp.28-31.
- [89] ASM Metals Handbook: Machining, 1989.
- [90] E. Nyberg, M. Miller, K. Simmons, K. S. Weil, Manufacturers 'need better quality titanium PM powders', *Metal Powder Report*, 2005, vol.60, pp.8-13.
- [91] E. Fukasawa, R. Murayama, W. Kagohashi, Characteristics of High-Purity Titanium Powder by HDH Process, In: F. H. Froes, I. L. Caplan, editors, *Titanium '92: Science and Technology*, Vols 1-3, 1993, pp.919-926.
- [92] I. Park, T. Abiko, T. H. Okabe, Production of titanium powder directly from TiO<sub>2</sub> in CaCl<sub>2</sub> through an electronically mediated reaction (EMR), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, vol.66, pp.410-413.
- [93] F. H. Froes, D. Eylon, Powder-Metallurgy of Titanium-Alloys, *International Materials Reviews*, 1990, vol.35, pp.162-182.
- [94] ASM Metals Handbook Ninth Edition: Powder Metallurgy, 1988.
- [95] W. Schatt, K.-P. Wieters, Powder Metallurgy. Processing and Materials: European Powder Metallurgy Association (EPMA), 1997.
- [96] O. M. Ivasishin, V. M. Anokhin, A. N. Demidik, D. G. Savvakina, Cost-effective blended elemental powder metallurgy of titanium alloys for transportation application, *Development in Light Metals*, vol. 188, 2000, pp.55-61.
- [97] T. Saito, H. Takamiya, T. Furuta, Thermomechanical properties of P/M [beta] titanium metal matrix composite, *Materials Science and Engineering A*, 1998, vol.243, pp.273-278.
- [98] V. A. Druz, V. S. Moxson, R. Chernenkoff, W. F. Jandeska Jr, J. Lynn, Blending an elemental approach to volume titanium manufacture, *Metal Powder Report*, 2006, vol.61, pp.16-21.
- [99] V. S. Moxson, V. A. Duz, Direct powder rolling of blended elemental titanium alloys, titanium matrix composites, and titanium aluminides for e.g. plates comprises attrition of all alloying components, and cold direct powder rolling of blend followed by sintering, Patent: US2006147333-A1; US7311873-B2, USA: Advance Materials Products Inc., 2006.
- [100] V. S. Moxson, E. Ivanov, Manufacture of fully dense sheets, strips and layered composites involves consolidating by hot pressing, hot rolling, hot isostatic pressing or hot extrusion, and additional sintering and/or annealing the preform, Patent: US2004096350-A1, USA: Advanced Materials Products Inc., 2004.
- [101] C. R. F. Azevedo, D. Rodrigues, F. Beneduce Neto, Ti-Al-V powder metallurgy (PM) via the hydrogenation-dehydrogenation (HDH) process, *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, vol.353, pp.217-227.
- [102] O. N. Senkov, F. H. Froes, Thermohydrogen processing of titanium alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999, vol.24, pp.565-576.
- [103] G. Wegmann, R. Gerling, F.-P. Schimansky, H. Clemens, A. Bartels, High-temperature mechanical properties of hot isostatically pressed and forged gamma titanium aluminide alloy powder, *Intermetallics*, 2002, vol.10, pp.511-517.
- [104] T. M. T. Godfrey, A. Wisbey, P. S. Goodwin, K. Bagnall, C. M. Ward-Close, Microstructure and tensile properties of mechanically alloyed Ti-6Al-4V with boron additions, *Materials Science and Engineering A*, 2000, vol.282, pp.240-250.
- [105] F. H. Froes, Advances in titanium metal injection molding, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2007, vol.46, pp.303-310.
- [106] R. M. German, Powder injection molding: design and applications.: Innovative Materials Solutions, 2003.



- [107] B. Williams, Challenges for MIM titanium parts: Cost and contamination are among the concerns of MIM producers working with titanium powder, *Metal Powder Report*, 2003, vol.58, pp.30-30.
- [108] F. G. Arcella, F. H. Froes, Producing titanium aerospace components from powder using laser forming, *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 2000, vol.52, pp.28-30.
- [109] S. Kuramoto, T. Furuta, J. Hwang, K. Nishino, T. Saito, Elastic properties of Gum Metal, *Materials Science and Engineering: A*, 2006, vol.442, pp.454-457.
- [110] J. C. Williams, Alternate materials choices--some challenges to the increased use of Ti alloys, *Materials Science and Engineering A*, 1999, vol.263, pp.107-111.
- [111] D. E. Alman, Abrasive wear of PM titanium-metal matrix composites, *Metal Powder Report*, 1998, vol.53, pp.41-41.
- [112] P. J. Blau, B. C. Jolly, J. Qu, W. H. Peter, C. A. Blue, Tribological investigation of titanium-based materials for brakes, *Wear*, 2007, vol.263, pp.1202-1211.
- [113] I. Montealegre-Melendez, E. Neubauer, H. Danninger, G. Mozden, Fabrication of Nano-reinforced Titanium Matrix Composites via Powder Metallurgy, In: W. Krenkel, editor, 17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Bayereuth: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2009, pp.109-115.
- [114] I. Montealegre-Melendez, E. Neubauer, P. Angerer, H. Danninger, Influence of the Hot Pressing Parameters on Mechanical and Microstructural Properties of Titanium Matrix Composites., *Euro PM2008*, Mannheim: EPMA, 2008.
- [115] V. S. Moxson, F. H. Froes, Fabricating sports equipment components via powder metallurgy, *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 2001, vol.53, pp.39-41.
- [116] M. Hull, PowdermatriX initiative on titanium powder metallurgy, *Powder Metallurgy*, 2004, vol.47, pp.12-14.
- [117] R. Stringer, Medical market experiences injection from automakers, *Metal Powder Report*, 2009, vol.64, pp.8-9.
- [118] R. Felton, P. Imgrund, F. Petzoldt, V. Friederici, D. Busquets-Mataix, L. Reig, V. Amigó, J. A. Calero, PM companies eye a new future of taking medicine, *Metal Powder Report*, 2009, vol.64, pp.12-17.
- [119] E. Baril, L.-P. Lefebvre, Y. Thomas, F. Ilinca, Foam-coated MIM gives new edge to titanium implants, *Metal Powder Report*, 2008, vol.63, pp.46-50, 52, 54-55.
- [120] M. Karanjai, R. Sundaresan, G. V. N. Rao, T. R. R. Mohan, B. P. Kashyap, Development of titanium based biocomposite by powder metallurgy processing with in situ forming of Ca-P phases, *Materials Science and Engineering: A*, 2007, vol.447, pp.19-26.
- [121] E. B. Taddei, V. A. R. Henriques, C. R. M. Silva, C. A. A. Cairo, Production of new titanium alloy for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering: C*, 2004, vol.24, pp.683-687.
- [122] V. Amigó, M. D. Salvador, F. Romero, C. Soves, J. F. Moreno, Microstructural evolution of Ti-6Al-4V during the sintering of microspheres of Ti for orthopedic implants, *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, vol.141, pp.117-122.
- [123] I.-H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi, S. Hanada, Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering, *Scripta Materialia*, 2003, vol.49, pp.1197-1202.
- [124] T. Fujita, A. Ogawa, C. Ouchi, H. Tajima, Microstructure and properties of titanium alloy produced in the newly developed blended elemental powder metallurgy process, *Materials Science and Engineering: A*, 1996, vol.213, pp.148-153.



***CAPÍTULO 2 – Motivación y Objetivos***



## **Índice**

<b>2.</b>	<b><i>Motivación y Objetivos</i></b>	<b>83</b>
2.1	<b>Motivación</b>	<b>83</b>
2.2	<b>Objetivos</b>	<b>85</b>



## 2. Motivación y Objetivos

### 2.1 Motivación

A pesar de que las propiedades mecánicas y la resistencia a corrosión del Ti son superiores a las de los aceros o las aleaciones de aluminio, **actualmente el Ti es un metal poco empleado en la industria debido a su alto coste**. El Ti se emplea principalmente en las industrias aeroespacial, militar, médica y deportiva, donde la necesidad de materiales con propiedades excepcionales, el alto rendimiento de los sistemas y el alto valor añadido de los productos, justifican el coste del material.

**El alto precio del Ti se debe fundamentalmente al elevado coste de los procesos actuales de obtención del metal a partir de sus óxidos y a la necesidad de un procesado con condiciones muy exigentes para evitar su contaminación**, la cual provocaría un fuerte deterioro de sus propiedades mecánicas. Las continuas etapas de acondicionamiento durante el procesado producen un gran desperdicio de material. Además, el mecanizado del Ti presenta cierta complejidad por su reactividad con las herramientas de corte y por sus especiales propiedades mecánicas, lo que encarece las etapas finales del conformado. La suma de estos factores hace que el componente fabricado en Ti tenga un elevado precio final, que hoy en día no es aceptable para la industria tradicional. El mercado del Ti, dominado por las industrias aeroespacial y militar, es muy dependiente de los ciclos económicos de dichas industrias, y hace más difícil la creación de economías de escala por parte de industrias como la de automoción.

Frente a esto, las especificaciones requeridas en los materiales destinados para aplicaciones no aeronáuticas, en general, son inferiores a las que actualmente se exigen a las aleaciones de Ti. Ese hecho motiva la **creación de una nueva generación de aleaciones de Ti con especificaciones para la industria no aeronáutica**, donde se pueda obtener una disminución del coste final debido a la posibilidad de emplear procesos de producción y composiciones más

rentables. Los fabricantes de Ti han propuesto algunas aleaciones de bajo coste, que disminuyen su precio con respecto a la aleación de Ti más empleada (Ti-6Al-4V), y buscan aumentar la cuota de mercado de este metal. **La disminución del coste de estas aleaciones se fundamenta en el empleo de elementos de aleación que hacen más económica la composición final del material**, promoviendo la sustitución de elementos costosos como el vanadio o el molibdeno, ampliamente utilizados en las aleaciones de Ti.

Añadido a la introducción de elementos de aleación de bajo coste, **el uso de economías de escala permite la introducción de elementos de aleación de una manera económica**. Un buen ejemplo es la aleación TIMETAL LCB (Ti-1.5Al-5.5Fe-6.8Mo), donde se emplean aleaciones maestras de ferro-molibdeno utilizadas comúnmente para formular aceros, y en la que se logra disminuir el coste de la aleación final a pesar de contener una proporción considerable de Mo, un elemento de elevado coste.

Finalmente, la selección del método de procesamiento determina en gran medida el coste final del producto. La alta reactividad del Ti exige la realización de controles minuciosos en cada una de las fases de fabricación, por lo que **la disminución del número de etapas de procesamiento permitiría reducir drásticamente el coste de fabricación del componente final**.

El procesamiento pulvimetalúrgico es conocido por su economía para la fabricación de componentes a gran escala. La pulvimetalurgia evita o minimiza los desperdicios de material durante el procesamiento y prescinde de etapas de mecanizado, cuestiones que son claves para optimizar el coste de fabricación de piezas de Ti. Además, la pulvimetalurgia permite el diseño de composiciones que pueden ser difíciles de obtener por metalurgia convencional, debido a la homogeneidad microestructural que se obtiene tras la sinterización. De esta manera se previene la segregación de los elementos de aleación y se posibilita su adición mediante polvos de muy diferentes características. Por otra parte, el procesamiento de los materiales a temperaturas por debajo de las de fusión, previene o minimiza la interacción del Ti con los útiles de fabricación, con los que éste suele reaccionar, provocando la contaminación del material. Por tanto, **el procesamiento pulvimetalúrgico presenta características que son óptimas para el diseño y fabricación de aleaciones de Ti de bajo coste**.

Este contexto motiva la realización de estudios encaminados hacia el desarrollo de la tecnología pulvimetalúrgica del Ti, desde el proceso de obtención de polvo de Ti, pasando por las etapas de conformado y las etapas finales de procesamiento, todas ellas con el objetivo de disminuir el coste del producto final.

**En esta tesis doctoral se ha abordado el problema tratando de conjugar el diseño de las aleaciones de Ti con el procesamiento pulvimetalúrgico convencional**. Para ello se ha elegido el Fe como principal elemento de aleación y se ha tratado de hacer uso de las economías de escala del mercado actual del polvo de Fe para la selección de los distintos tipos de adición, con el fin de minimizar el coste de la materia prima y permitir el desarrollo de materiales competitivos en el mercado. Desde un punto de vista global, se da un giro completo en la manera en la que se afronta el desarrollo y procesamiento del Ti, pasando de una visión clásica del Ti como un material de muy alto valor añadido, a una perspectiva de bajo coste, en las que las prestaciones que se le exigen al material tienen que estar equilibradas con su coste.

Este trabajo es una aproximación hacia el desarrollo de la tecnología que permitirá procesar el Ti con costes admisibles para industrias tradicionales como la de automoción o la de productos de consumo. El desarrollo de los procesos de obtención de Ti, junto con la adaptación de la industria al empleo de esta novel generación de materiales, conducirá a medio plazo al uso del Ti en ámbitos que hoy en día están vetados por la economía.



## 2.2 Objetivos

El objetivo principal del estudio es el ***Desarrollo de aleaciones de Ti de bajo coste por vía pulvimetalúrgica.***

El objetivo incluye la propuesta de un conjunto de aleaciones diseñadas para ser procesadas por pulvimetalurgia, el estudio de sus condiciones de procesado y la caracterización de los materiales obtenidos. Para ello se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- (1) **Diseño de aleaciones de Ti**, agrupadas en varias familias de materiales que facilitarán el análisis de los diferentes factores de diseño. En general, se buscarán materiales base seleccionando los elementos de aleación tanto **desde el punto de vista de la disponibilidad de las materias primas, como desde el punto de vista de la economía del material final**. El estudio se centrará en las **aleaciones de tipo alfa+beta y beta**, aleadas con elementos de bajo coste como el hierro y el aluminio.
- (2) **Determinación de las condiciones de procesado de las aleaciones propuestas**. Se fabricarán las distintas aleaciones por vía pulvimetalúrgica a partir de diferentes polvos de Ti y distintas adiciones de Fe y Al. Se evaluará la conveniencia de los polvos en base a su composición, tamaño, morfología, etc, en las etapas de procesado así como en los materiales obtenidos. Se analizará la influencia de los parámetros de procesado en las etapas de prensado y sinterización.
- (3) **Evaluación de las propiedades mecánicas obtenidas en los materiales fabricados**, facilitando la determinación de la viabilidad de los diseños propuestos así como las condiciones óptimas de procesado de cada material, relacionando las propiedades mecánicas con los diferentes parámetros de diseño.



***CAPÍTULO 3 – Procedimiento Experimental***



## Índice

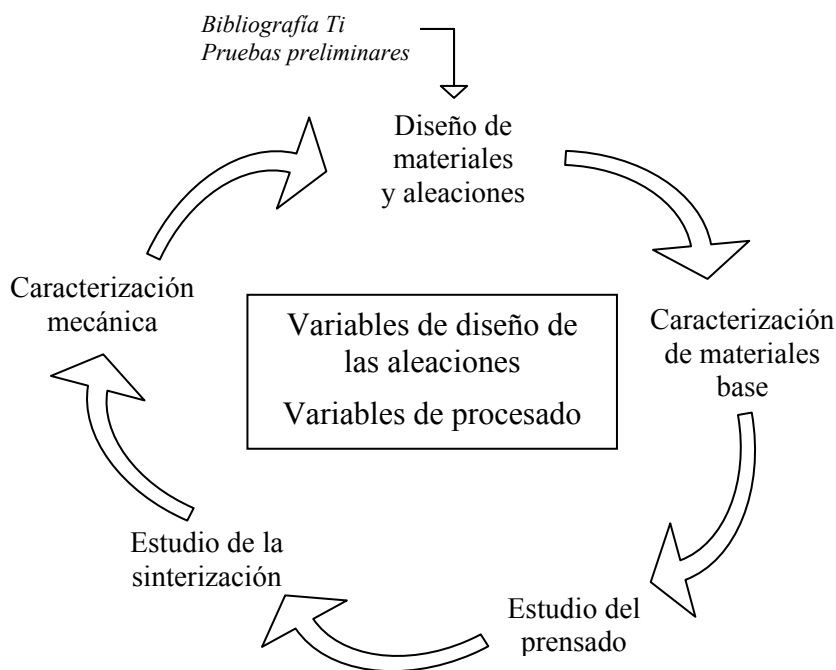
<b>3. Procedimiento experimental</b>	<b>91</b>
<b>3.1 Planteamiento del estudio</b>	<b>91</b>
3.1.1 Variables estudiadas	92
3.1.2 Familias de materiales	94
<b>3.2 Mezclado y caracterización de los polvos</b>	<b>96</b>
3.2.1 Obtención de las mezclas	96
3.2.2 Densidad teórica	96
3.2.3 Densidad aparente	97
3.2.4 Velocidad de flujo	97
3.2.5 Tamaño de partícula	98
3.2.6 Superficie específica	98
3.2.7 Análisis químico	98
3.2.8 Microdureza	100
3.2.9 Análisis morfológico	100
<b>3.3 Estudio del prensado</b>	<b>101</b>
3.3.1 Estudio mediante PTC	101
3.3.2 Prensado de materiales en prensa convencional	103
3.3.3 Descripción de las magnitudes empleadas	103
<b>3.4 Estudio de la sinterización</b>	<b>108</b>
3.4.1 Condiciones de sinterización	108
3.4.2 Evaluación de los sustratos de sinterización	108
3.4.3 Análisis térmico diferencial	109
3.4.4 Medida y cálculo de densidades	109
3.4.5 Densificación	111
3.4.6 Variación dimensional	111
3.4.7 Variación de masa	112
3.4.8 Análisis microestructural	113
3.4.9 Análisis por difracción de rayos x	113
<b>3.5 Caracterización mecánica</b>	<b>113</b>
3.5.1 Ensayos de tracción	113
3.5.2 Ensayos de dureza	114
3.5.3 Correlaciones	114
3.5.4 Análisis químico	116
3.5.5 Análisis de fractura	116
<b>3.6 Referencias</b>	<b>117</b>



### **3. Procedimiento experimental**

#### **3.1 Planteamiento del estudio**

En esta tesis doctoral se ha realizado un análisis conjunto del diseño de aleaciones de Ti y de las variables que influyen en las distintas etapas del procesado pulvimetalúrgico. Se ha partido de una base poco desarrollada de la tecnología pulvimetalúrgica del Ti ya que el conocimiento actual sobre el procesado del Ti está orientado hacia técnicas de fabricación más convencionales. La bibliografía existente, y las pruebas preliminares realizadas durante el estudio, han servido como punto de partida para definir las composiciones de las aleaciones, así como para realizar la selección de materiales base y establecer las condiciones de procesado. Se ha identificado la necesidad de optimizar el prensado de los materiales que, como etapa inicial en el proceso pulvimetalúrgico, influye sobre las siguientes etapas de procesado, por lo que se ha realizado un estudio en profundidad de esta etapa. El análisis de la sinterización y la caracterización mecánica de los materiales permiten evaluar la viabilidad de los diseños propuestos. La información obtenida en cada etapa de la investigación ha realimentado el diseño de los materiales durante el desarrollo de la tesis doctoral, y los resultados de la misma deben servir, en investigaciones futuras, para redefinir las variables que intervienen en el diseño y optimizar las condiciones de procesado.



### 3.1.1 Variables estudiadas

En el proceso de diseño de las aleaciones se han considerado 11 variables que influyen en los parámetros de proceso y en las propiedades finales de los materiales. Las variables se han dividido en dos categorías, definidas como variables de diseño y condiciones de proceso:

#### Variables de diseño

- **Tamaño del polvo base:** Se han empleado tres polvos de Ti HDH con tamaños máximos de 75 $\mu$ m y 170 $\mu$ m.
- **Pureza del polvo de Ti:** Atendiendo a la cantidad de O y N de los polvos.
- **Contenido de Fe:** Se ha estudiado la influencia del contenido de Fe, mediante el análisis de aleaciones con contenidos del 1, 3, 5 y 7% en peso.
- **Adición de Al:** Introduciendo un 2% en peso de Al en las distintas aleaciones, y comparando su influencia en los distintos materiales.
- **Tipo de adición:** Se han empleado distintos tipos de adición de Fe y Al, bien como polvos elementales, aceros o ferroaleaciones.
- **Tamaño de las adiciones:** Considerando polvos con tamaño de partícula fino y grueso.
- **Pureza de las adiciones:** Analizando el efecto de adiciones con alta y baja pureza.



## Condiciones de proceso

- **Tipo de prensado:** Se han empleado prensas uniaxiales de simple y doble efecto.
- **Temperatura de sinterización:** Se ha estudiado un rango amplio de temperaturas debido a la variedad de composiciones y adiciones propuestas. Las temperaturas empleadas han sido: 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C y 1400°C.
- **Tiempo de sinterización:** 60 y 180 minutos.
- **Velocidad de calentamiento/enfriamiento:** Estudiando, mediante análisis térmico diferencial, su influencia en la sinterización de las mezclas de polvos. Se han empleado velocidades de 1, 2, 5, 10 y 20 °C/min.

Las distintas variables que se plantean en el estudio se analizan a partir de las familias de materiales desarrolladas, descritas a continuación.

### 3.1.2 Familias de materiales

Se han diseñado 5 familias de materiales, concebidas para estudiar las distintas variables de diseño descritas en el apartado anterior, que se muestran en la Tabla 3.1, junto con los estudios llevados a cabo.

Tabla 3.1: Materiales ensayados y estudios llevados a cabo en cada familia

<i>Familia</i>		<i>Aleación</i>	<i>Estudio de influencia</i>	
			<i>Variables de diseño</i>	<i>Variables de proceso</i>
<b>1</b>	<b>Ti HDH (material base)</b>	Ti – Lote 1	<i>Tamaño del polvo</i>	<i>Temperatura de sinterización</i>
		Ti – Lote 2	<i>Contenido de O y N</i>	<i>Tiempo de sinterización</i>
		Ti – Lote 3		<i>Tipo de prensado</i>
<b>2</b>	<b>Ti-xFe (ASC100.29)</b>	Ti – 1%Fe (ASC100.29)	<i>Contenido de hierro en la aleación</i>	<i>Temperatura de sinterización</i>
		Ti – 3%Fe (ASC100.29)		
		Ti – 5%Fe (ASC100.29)		
		Ti – 7%Fe (ASC100.29)		
<b>3</b>	<b>Ti-xFe(Carbonilo)</b>	Ti – 1%Fe (Carbonilo)	<i>Tamaño de las adiciones</i>	<i>Tiempo de sinterización</i>
		Ti – 3%Fe (Carbonilo)		
		Ti – 5%Fe (Carbonilo)		
		Ti – 7%Fe (Carbonilo)		
<b>4</b>	<b>Ti-7Fe</b>	Ti – 7%Fe (ASC100.29)	<i>Tipo de adición</i>	<i>Temperatura de sinterización</i>
		Ti – 7%Fe (Carbonilo)		
		Ti – 7%Fe (Fe-25Ti)		
		Ti –8%430		
		Ti –10%316		
<b>5</b>	<b>Ti-2Al-7Fe</b>	Ti –2Al –7Fe (ASC100.29)	<i>Adición de Al</i>	<i>Tiempo de sinterización</i>
		Ti – 2Al – 7Fe (Carbonilo)		
		Ti – 2Al – 7Fe (Fe-25Ti,Fe-50Al)		
		Ti - 2Al –8%430		
		Ti – 2Al –10%316		

La familia 1 corresponde a los materiales de Ti base, sin adiciones, donde se ha estudiado la influencia del tamaño del polvo base (sólo en el prensado) y la influencia del contenido de intersticiales. Esta familia se ha utilizado como referencia para la comparación de las propiedades obtenidas en los materiales pertenecientes a las demás familias.

El estudio de la adición de diferentes contenidos de Fe se ha analizado por medio de las familias 2 y 3. En la familia 2 se ha estudiado el efecto que tiene la adición de un polvo grueso (Fe ASC100.29), mientras que en la familia 3 se ha investigado la adición de un polvo fino (Fe Carbonilo). La comparación de las dos familias permite evaluar la influencia del tamaño de las adiciones en el procesado y en las propiedades de los materiales.

La familia 4 se ha diseñado con el objetivo de estudiar el efecto de distintas alternativas para la adición de Fe, que pueden ser introducidas como adiciones de Fe elemental, como aceros o como ferroaleaciones. En esta familia se ha fijado el contenido de Fe igual al 7%wt. Las adiciones en forma de aceros inoxidables mantienen el mismo contenido de Fe pero introducen elementos como el Cr o el Ni en la composición. La adición de Al se ha estudiado en la familia 5 y, mediante la comparación con la familia 4, permite estudiar la influencia de la adición de un 2% de Al. En la familia 5 las adiciones de Al se han realizado de forma elemental, excepto en el material Ti-2Al-7Fe(Fe-25Ti, Fe-50Al), en el que se ha añadido Al en forma de ferroaleación (Fe-50Al).

La influencia de las variables de procesado como el tipo de prensado, la temperatura y el tiempo de sinterización, se han estudiado en cada una de las distintas familias. El esquema de las condiciones de procesado empleadas se muestra en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2: Condiciones de prensado y de sinterización estudiadas en cada familia**

<i>Familia</i>		<i>Aleación</i>	<i>Variables estudiadas</i>		
			<i>Lote y Compactación</i>	<i>Temperatura de sinterización</i>	<i>Tiempo de sinterización</i>
<b>1</b>	<b>Ti HDH (material base)</b>	Ti – Lote 1	Lote 1 Simple efecto	900°C 1000°C 1100°C 1200°C	60 min
		Ti – Lote 2	Lote 2 Simple efecto Doble efecto	1300°C 1400°C	
<b>2</b>	<b>Ti-xFe (ASC100.29)</b>	Ti – 1%Fe (ASC100.29)	Lote 2 Doble efecto	1100°C 1200°C 1300°C	60 min 180 min
		Ti – 3%Fe (ASC100.29)			
		Ti – 5%Fe (ASC100.29)			
		Ti – 7%Fe (ASC100.29)			
<b>3</b>	<b>Ti-xFe (Carbonilo)</b>	Ti – 1%Fe (Carbonilo)			
		Ti – 3%Fe (Carbonilo)			
		Ti – 5%Fe (Carbonilo)			
		Ti – 7%Fe (Carbonilo)			
<b>4</b>	<b>Ti-7Fe</b>	Ti – 7%Fe (ASC100.29)	Lote 1 Simple efecto	900°C 1000°C 1100°C 1200°C 1300°C	60 min
		Ti – 7%Fe (Carbonilo)			
		Ti – 7%Fe (Fe-25Ti)			
		Ti – 8%430			
		Ti – 10%316			
<b>5</b>	<b>Ti-2Al-7Fe</b>	Ti – 2Al – 7Fe (ASC100.29)			
		Ti – 2Al – 7Fe (Carbonilo)			
		Ti – 2Al – 7Fe (Fe-25Ti-Fe50Al)			
		Ti – 2Al – 8%430			
		Ti – 2Al – 10%316			

## 3.2 Mezclado y caracterización de los polvos

El estudio de los polvos de partida y de las mezclas se ha realizado mediante la medida y análisis de las siguientes características:

- Densidad teórica
- Densidad aparente
- Velocidad de flujo
- Tamaño de partícula
- Superficie específica
- Análisis químico O, N, C y S
- Microdureza
- Morfología

A continuación se describen las técnicas y metodologías empleadas en cada etapa del proceso de caracterización.

### 3.2.1 Obtención de las mezclas

Las mezclas de polvo, con las composiciones mostradas en la Tabla 3.2, se obtuvieron a partir de la mezcla convencional de los polvos base, durante 1h en un mezclador tipo ‘túrbula’ con el fin de obtener una composición final homogénea. La descripción y caracterización de los polvos base y las mezclas se detalla en el capítulo 4.

Para la formulación de la composición de las mezclas se ha empleado una balanza con una resolución de  $10^{-2}$ g.

### 3.2.2 Densidad teórica

La densidad de los polvos base se ha medido mediante picnometría de Helio. El equipo empleado es del fabricante Micromeritics, modelo AccuPyc 1330 Pycnometer. La medida de densidad se realiza indirectamente a partir de la medida de presión en dos cámaras de volumen calibrado en las que se produce una expansión isoterma de He comprimido que provoca la disminución de presión. Conociendo la presión inicial, la presión final y los volúmenes calibrados de las cámaras, se puede calcular el volumen de la muestra. Para la medida de la masa se empleó una balanza de precisión con una resolución de  $10^{-4}$ g. Los resultados que se presentan se han calculado a partir de la media de 5 medidas, que se presentan junto con la desviación típica de los datos en la Tabla 3.3. Los valores de densidad de los polvos con la misma composición se han promediado para unificar los cálculos en las mezclas.

**Tabla 3.3: Densidades teóricas de los polvos base medidas con picnómetro de He**

Polvo	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]
Ti	4,517±0,004
Fe	7,86±0,01
Al	2,701±0,001
Fe-25Ti	6,232±0,004
Fe-50Al	4,387±0,002
Acero 430	7,571±0,004
Acero 316	7,882±0,003

La Tabla 3.4 muestra los valores de densidad de las mezclas de polvos, que se han calculado mediante la regla de las mezclas a partir de los valores de densidad de los polvos base obtenidos con el picnómetro.

**Tabla 3.4: Densidades teóricas de las mezclas de polvo, calculadas por la regla de las mezclas**

	<b>Composición %wt</b>	<b>Densidad teórica de las mezclas [g/cm<sup>3</sup>]</b>
<b>Aleaciones con Fe</b>	Ti-1Fe	4,54
	Ti-3Fe	4,56
	Ti-5Fe	4,62
	Ti-7Fe	4,66
<b>Aleaciones con Inoxidables</b>	Ti-8%430	4,67
	Ti-10%316	4,72
<b>Aleaciones con Al</b>	Ti-2Al-7Fe	4,59
	Ti-2Al-8%430	4,60
	Ti-2Al-10%316	4,65

La regla de las mezclas es adecuada para estimar las densidades de las mezclas de polvos, ya que los polvos conservan la propiedad aditiva de volúmenes y no reaccionan entre sí en la mezcla convencional empleada.

Las densidades teóricas calculadas para las mezclas realizadas a partir de ferroaleaciones Fe-25Ti y Fe-50Al son prácticamente iguales a las de los materiales realizados con adición de Fe y Al metálicos, por lo que se han tomado las calculadas con elementos metálicos. Los errores cometidos con la aproximación son del orden del 0,3%.

### 3.2.3 Densidad aparente

La medida de la densidad aparente de los polvos se ha realizado conforme a las normas MPIF 04 y MPIF 28 [1, 2], correspondientes a los métodos de medida para polvos que fluyen libremente y polvos que no fluyen. Los ensayos se realizaron con los flujómetros Hall y Carney respectivamente. Cuando los polvos fluían con interrupciones por el flujómetro Hall, se consideró que el polvo no fluía, procediendo a su ensayo con el embudo Carney.

Se empleó una balanza con una resolución de  $10^{-2}$ g. El error mostrado en las medidas se corresponde al máximo entre la desviación típica, y el error calculado por la propagación del error instrumental.

### 3.2.4 Velocidad de flujo

El ensayo de velocidad de flujo se realizó conforme a la norma MPIF 03 [3], midiendo el tiempo que tardan en fluir 50g de polvo por el flujómetro Hall. La medida se expresa en segundos (s/50g) y se redondea al segundo más cercano, tal como indica la norma. El error de las medidas se ha calculado como el máximo entre el error de redondeo (0,5s), y la desviación típica de las medidas.

### 3.2.5 Tamaño de partícula

Para el análisis del tamaño de partícula se ha empleado la técnica de difracción de láser, mediante el equipo Beckman Coulter LS 13 320. Las medidas se han realizado con el módulo 'Tornado Dry Powder System' (DPS), que realiza las medidas del polvo en seco, cumpliendo con la norma ISO 13320 [4]. Los resultados se han obtenido seleccionando el método de la teoría de Fraunhofer en el instrumento.

Las medidas fueron realizadas en el 'Industrial Materials Institute', perteneciente al 'National Research Council' (CNRC-NRC), Boucherville (Québec), Canadá.

Con el fin de comparar las distribuciones de tamaño partícula en una misma escala, todas las curvas se han normalizado mediante el ajuste de su altura (eje de volumen), igualando la integral de la curva a lo largo del rango de medida en todas las distribuciones. Las distribuciones normalizadas son equivalentes a la derivada de la distribución acumulada. Aunque las curvas de las distribuciones se han representado de forma continua para facilitar su visualización, en realidad, la medida real se realiza empleando intervalos discretos, por lo que la distribución es realmente un histograma, y la escala de volumen depende de los intervalos de medida. Los intervalos empleados corresponden a intervalos discretos de tamaño variable a lo largo del rango de medida, utilizándose en todas las medidas los mismos intervalos.

Las distribuciones de tamaño de partícula de las mezclas de polvos se han calculado a partir de las distribuciones medidas en los polvos elementales. Al trabajar con sólidos macroscópicos que no reaccionan entre sí ni cambian de fase, se puede asumir la propiedad aditiva de volúmenes en las mezclas, propiedad que se traslada a las distribuciones normalizadas.

### 3.2.6 Superficie específica

La superficie específica de los polvos se ha medido con un equipo Monosorb Surface Area de la firma Quantachrome Corporation (EEUU), modelo MS-13. Su funcionamiento se basa en la determinación de la cantidad adsorbida/desorbida de nitrógeno en la superficie del sólido en cuestión, mediante la variación de la conductividad térmica durante el proceso de adsorción/desorción. De esta forma es posible conocer la cantidad de nitrógeno adsorbida y desorbida y calcular la superficie específica aplicando la siguiente ecuación:

$$S_e = \frac{V_m \times S_0}{P}$$

donde  $S_0$  es la superficie ocupada por 1 ml de adsorbato,  $P$  es el peso de la muestra y  $V_m$  el volumen de la monocapa de nitrógeno adsorbido, que se calcula aplicando el modelo de isoterma desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T) [5]. La medida se ha realizado en el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid.

### 3.2.7 Análisis químico

Se analizó el contenido de O, N, H, C y S de los diferentes polvos de partida mediante analizadores LECO (modelos TCH-600, TC-500 y CS-200).

Los equipos TCH y TC realizan la fusión de las muestras en gas inerte (helio) en un crisol de grafito de alta pureza. Durante la fusión, el oxígeno de las muestras reacciona con el carbono del

crisol formando CO y CO<sub>2</sub>, que son cuantificados mediante una celda de infrarrojos. En la fusión también se liberan H<sub>2</sub> y N, el primero convertido posteriormente a H<sub>2</sub>O y cuantificado en la misma celda de infrarrojos y el N que se detecta mediante una celda de conductividad térmica [6].

La determinación de O y N en Ti se ha llevado a cabo empleando el protocolo para la determinación de O y N en metales reactivos/refractarios publicado por LECO [7, 8], y descritos en las normas ASTM E-1409 y ASTM E-1937 [9, 10].

El conjunto de materiales y patrones empleados para medir el contenido de O y N en las muestras de Ti se detalla en la Tabla 3.5. Se seleccionaron los patrones con un contenido de oxígeno similar al de los polvos de partida con el fin de realizar las rectas de calibración de los equipos de medida.

**Tabla 3.5: Material empleado en la medida de O y N en las muestras de Ti**

Descripción	Referencia LECO
Crisoles de grafito	782-720
Nickel basket (UHP)	502-344
Polvo de grafito	501-073
Cápsulas de estaño	501-059
Patrón Ti – 0.047%O, 0.008%N, (0.116g)	501-653
Patrón Ti – 0.139%O, 0.009%N, (0.110g)	501-664
Patrón Ti – 0.306%O, 0.006%N, (0.113g)	502-201

Como el contenido porcentual de los polvos es superior al de los patrones, cada punto de calibración se realizó con la masa de tres patrones ( $0.113\text{g} \times 3 = 0.339\text{g}$ ) para abarcar el rango de oxígeno de las muestras. Para la medida de las muestras, se empleó una masa en torno a 0.1g, con el fin de no exceder el rango de calibración establecido.

Los polvos base Fe se han medido empleando el protocolo de medida para Fe [7]. El material empleado y los patrones se muestran en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6: Material empleado en la medida de O y N en los polvos de Fe**

Descripción	Referencia LECO
Crisoles de grafito	782-720
Cápsulas de estaño	501-059
Patrón Acero – 0.0106%O, 0.0499%N (1.005g)	501-645
Patrón Acero – 0.0272%O, 0.0622%N (1.002g)	501-647
Patrón Acero – 0.0416%O, 0.0020%N (0.997g)	501-646

Las medidas de C y S se llevaron a cabo en un equipo LECO CS-200, empleando el protocolo habitual de medida para el análisis de aceros [11], por no existir actualmente patrones ni protocolos específicos para la medida de C y S en Ti. El protocolo de medida en un equipo similar se puede encontrar en la bibliografía [12]. La medida se realiza por fusión de la muestra en un horno de inducción, bajo atmósfera de oxígeno, en la que se libera C y S que se combinan con el oxígeno formando CO, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. Estos gases se analizan en una celda de absorción de infrarrojos donde se cuantifican los contenidos de C y S de la muestra. El material empleado para la realización de las medidas se detalla en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7: Material empleado en la medida de C y S en los polvos de Ti y de Fe**

Descripción	Referencia LECO
Crisoles cerámicos	528-018
Acelerador de combustión - Lecocel II	501-008
Patrón Acero – 0.0345%C, 0.132%S, (1g)	501-501
Patrón Acero – 0.043%C, 0.0202%S, (1g)	501-502
Patrón Acero – 0.743%C, 0.0074%S, (1g)	501-505
Patrón Acero – 0.181%C, 0.0056%S, (1g)	501-503

### 3.2.8 Microdureza

Se ha evaluado la microdureza Vickers de los polvos de Ti base en un microdurómetro de la casa TIME Technology Europe, modelo HVS-1000. Se han llevado a cabo 10 medidas  $HV_{0.01}$  de cada tipo de polvo, empleando una carga de 0.098N. Se ha procurado seleccionar partículas dentro de un mismo rango de tamaño, para evitar la posible influencia del tamaño de partícula en la dureza.

Para llevar a cabo las medidas se ha realizado una preparación metalográfica previa de las partículas mediante su embutición en resina, desbaste con papel de SiC con granulometría de 1000, y pulido con partículas de  $Al_2O_3$  de  $0.3\mu m$ .

### 3.2.9 Análisis morfológico

Se realizó una inspección de los polvos de partida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un microscopio Philips XL 30, con emisión termoiónica de un filamento de wolframio. Las imágenes de los polvos se han tomado en el modo de electrones secundarios (SE).



### 3.3 Estudio del prensado

#### 3.3.1 Estudio mediante PTC

El estudio del prensado se ha realizado mediante un equipo denominado '*Powder Testing Center*' (PTC), fabricado por 'KZK Powder Technology Corporation', USA. El equipo está especialmente diseñado para caracterizar los parámetros que intervienen en el prensado de los materiales [13] (ver Figura 3.1). El PTC es una prensa de laboratorio instrumentada, de simple efecto, que durante todo el proceso de compactación permite registrar continuamente la posición y fuerza del punzón móvil (o punzón activo) y la fuerza del punzón estacionario. A partir de estos registros se pueden obtener parámetros del prensado como la compresibilidad, compactabilidad, coeficiente de deslizamiento y las fuerzas de extracción del compacto [14]. La prensa está controlada mediante un software que también proporciona herramientas para el análisis de los resultados.



Figura 3.1: '*Powder Testing Center*' (PTC)

Para el estudio mediante PTC se han realizado compactos cilíndricos de medidas aproximadas 7mm de altura y 9,525mm de diámetro. En general, las muestras se han compactado con una presión máxima aplicada de 500MPa, a una velocidad de compactación de 1mm/s. Se observó un aumento de la fuerza de fricción con el empleo repetido de presiones de compactación superiores a 500MPa, por lo que no se ensayaron mayores presiones de compactación para evitar el deterioro de la matriz. El material de la matriz empleada fue Co-WC, y los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Se realizaron entre 5 y 7 muestras de cada tipo de material, de las que se desecharon los dos primeros ensayos, considerados únicamente para acondicionar las paredes de la matriz. Los resultados presentados en este estudio mostraron buena reproducibilidad, y corresponden con los valores medios obtenidos a partir de, al menos, 3 muestras.

Se han caracterizado las 5 familias de materiales mostradas en la Tabla 3.1, y se ha ensayado también el polvo comercial Fe ASC100.29 como referencia de prensado de materiales base Fe.

Todos los materiales base Ti se compactaron empleando únicamente lubricación de las paredes de la matriz, sin emplearse lubricación interna del polvo para evitar la contaminación del Ti. Solamente se empleó lubricación interna en un material de referencia de Fe, con el fin de reproducir el prensado de Fe en condiciones más parecidas a las industriales.

La lubricación de las paredes de la matriz se llevó a cabo mediante un dispositivo semiautomático adaptado al PTC, basado en los principios electrostáticos de dispositivos patentados para prensas industriales [15, 16]. En el sistema, las partículas de lubricante se cargan de electricidad estática mientras se conducen por un tubo de teflón y posteriormente se inyectan en la cavidad de la matriz minimizando la turbulencia, y eliminando el exceso de lubricante mediante un sistema de aspiración. El lubricante empleado fue estearato de zinc, fabricado por H.L. Blachford Ltd., (Montreal, Québec) con un tamaño  $D_{50} \sim 7 \mu\text{m}$ . Se ha procurado realizar la lubricación de la manera más automatizada y reproducible posible para evitar efectos relacionados con la cantidad de lubricante.

Con el objeto de comparar los materiales base Ti con el polvo de comercial de Fe, las muestras de referencia de Fe ASC100.29 se ensayaron con dos tipos de lubricación: con lubricación de las paredes de la matriz (estearato de zinc), y con lubricación interna (Acrawax C, de composición Etilen Bistearamida (EBS), Lonza). De esta manera se pueden comparar los materiales base Ti con un Fe comercial lubricado en las mismas condiciones y en condiciones más parecidas a las del prensado industrial

El análisis del proceso de compactación mediante PTC se ha realizado a partir de tres factores clave que influyen en la compresibilidad del polvo:

- Compactabilidad (compresibilidad intrínseca del polvo)
- Fricción con las paredes de la matriz
- Recuperación elástica de los compactos tras su extracción

La compactabilidad del polvo se evalúa mediante el análisis de las curvas de densidad frente a la presión neta. La densidad que se muestra en las curvas es la que tiene el compacto dentro de la matriz sin tener en cuenta la recuperación elástica del mismo. Las densidades pueden expresarse de manera absoluta ( $\text{g/cm}^3$ ) o de manera relativa con respecto a la densidad de la mezcla. La presión neta se define más adelante.

Durante el proceso de prensado se estudia la fricción con las paredes de la matriz mediante el coeficiente de deslizamiento. En la etapa de extracción de los compactos, también se evalúan las fricciones y energías necesarias para cada material.

La recuperación elástica del material se mide mediante la diferencia entre las dimensiones del compacto dentro de la matriz y las dimensiones una vez extraído.

### 3.3.2 Prensado de materiales en prensa convencional

Independientemente del estudio realizado mediante PTC, se han medido los valores de densidad en verde y recuperación elástica de los materiales obtenidos en prensas convencionales de simple y doble efecto. La presión de compactación empleada para la fabricación de los materiales ha sido de 500MPa en todos los casos. Se han realizado probetas de tracción, con la geometría especificada en la norma MPIF 10 [17] (ver Figura 3.2).

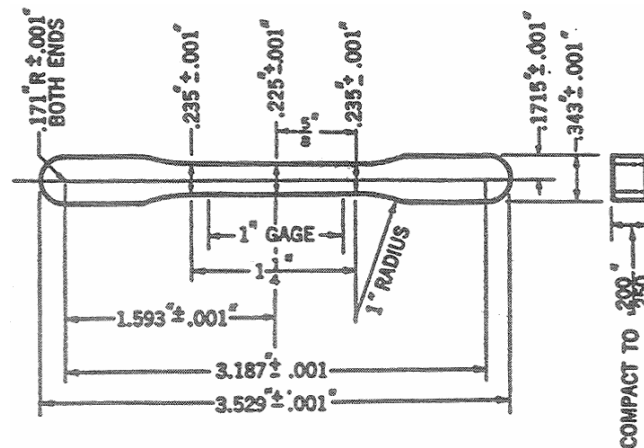


Figura 3.2: Geometría de las probetas de tracción especificadas en la norma MPIF 10 [17]

El procedimiento de lubricación empleado en los dos tipos de prensado convencional ha consistido en la lubricación de las paredes de la matriz, sin emplear en ningún caso lubricación interna del polvo con el fin de evitar la contaminación del Ti. En la prensa de simple efecto se ha empleado estearato de zinc fabricado por HEBRON S.A. (Barcelona, España) bajo la denominación de ‘estearato de zinc estándar’.

En la prensa de doble efecto se observó que, con la simple aplicación de estearato de zinc, se producían incrementos de presión de extracción a medida que se realizaban las muestras, lo que indicaba el inicio del deterioro de las superficies de la matriz. Por ello fue necesario aplicar una doble capa de lubricante, formada por una primera capa de MoS<sub>2</sub> (Molyspray 700 – Dry lubricant, ORAPI) y una segunda capa de estearato de zinc en spray (Zinc Stearate MR 41012N, SLIDE). El material de las matrices empleadas es carburo cementado, y el de los punzones acero de herramientas.

### 3.3.3 Descripción de las magnitudes empleadas

#### Compresibilidad y compactabilidad

La compresibilidad de un polvo se suele determinar mediante ensayos contemplados en normas de la industria pulvimetalúrgica [18] y, generalmente, el dato se suele acompañar de la resistencia en verde del material [19] en probetas de dimensiones normalizadas. A menudo, el lenguaje industrial no distingue entre compresibilidad y compactabilidad, sin embargo, en este trabajo se han contemplado ambos conceptos como dos magnitudes diferenciadas.

La compresibilidad es un término que se emplea para describir la capacidad de un polvo para ser densificado bajo la aplicación de una presión. La densidad en verde del polvo aumenta con la presión de compactación, pudiéndose representar la curva de compresibilidad del material. Si se realizan los ensayos bajo norma, se puede comparar la compresibilidad de distintos materiales

debido a que se conserva la misma geometría en las piezas, eliminándose la influencia de otros factores. Sin embargo, el dato de compresibilidad no es comparable si se varían parámetros como la geometría, o la altura de los compactos, ya que la fricción desarrollada en cada caso es diferente, y para un mismo polvo, las curvas de compresibilidad serían diferentes.

Para evitar la limitación anterior, se define la compactabilidad, que corresponde a la compresibilidad intrínseca del polvo, es decir, eliminando los efectos de fricción de la pieza con las paredes de la matriz. De esta manera, es más fácil comparar diferentes geometrías y alturas, evaluando directamente la capacidad del polvo para ser prensado. La compactabilidad se determina mediante la obtención de la ‘presión neta’, descrita a continuación.

### **Presión aplicada, presión transmitida y presión neta**

La presión aplicada se calcula a partir de la fuerza aplicada por el punzón activo y la sección del punzón.

La presión transmitida es la presión que se registra en el punzón estacionario, que siempre es menor que la presión aplicada por el punzón activo debido a las fuerzas de rozamiento entre el compacto y las paredes de la matriz.

La presión neta es la presión mínima necesaria para alcanzar una densidad en verde con un determinado polvo. Esta presión corresponde con la presión requerida en un proceso isostático, donde no existe fricción entre el polvo y las paredes del molde.

En compactación uniaxial, considerando que la presión varía linealmente a lo largo del eje de compactación, se puede asumir que la presión que experimenta el compacto a media altura es la presión neta, siendo ésta una presión promediada [20, 21]. Para una geometría cilíndrica, la presión neta se calcula como:

$$P_{NET} = Pa \cdot \eta^{\left(\frac{H}{2D}\right)} = (Pa \cdot Pt)^{1/2}$$

Donde.

$P_{NET}$  es la presión neta

$Pa$  es la presión aplicada por el punzón activo

$Pt$  es la presión transmitida al punzón estacionario

$\eta$  es el coeficiente de deslizamiento

$H$  la altura del cilindro

$D$  el diámetro del cilindro

Para caracterizar la compactabilidad del polvo, se emplea la presión neta en lugar de la presión aplicada. La presión aplicada no es adecuada para determinar la compresibilidad intrínseca del material ya que, para alcanzar una determinada densidad, se necesitará aplicar diferente presión dependiendo de la altura del compacto. La presión neta es un valor más estable, que proporciona más independencia de los factores geométricos.

Mediante la relación ‘densidad-presión neta’ se determina la compactabilidad de un polvo.

**Coeficiente de deslizamiento**

Esta magnitud sirve para caracterizar la fricción que se produce entre las partículas de polvo y las paredes de la matriz durante la compresión del polvo. El coeficiente de deslizamiento es un valor adimensional que varía entre 0 (fricción infinita) y 1 (sin fricción). En general, es deseable que los valores del coeficiente de deslizamiento sean altos. Los coeficientes bajos indican dificultades en el proceso de compactación, ya que si las fuerzas de fricción son elevadas, se producen gradientes de densidad en las piezas, provocando distorsión y grandes variaciones dimensionales tras la sinterización. Además, las fricciones elevadas pueden provocar un deterioro prematuro de los útiles de compactación.

El coeficiente de deslizamiento se define como:

$$\eta = \left( \frac{P_t}{P_a} \right)^{\left[ \frac{4F}{SH} \right]}$$

Donde,

Pa es la presión aplicada por el punzón activo  
 Pt es la presión transmitida al punzón estacionario  
 F la sección del compacto  
 S el perímetro del compacto  
 H la altura

Particularizando para una geometría cilíndrica del compacto, la expresión queda:

$$\eta = \left( \frac{P_t}{P_a} \right)^{\left[ \frac{D}{H} \right]}$$

Donde, D es el diámetro del cilindro, y H su altura.

El coeficiente de deslizamiento no es constante a lo largo del proceso de compactación, pudiendo representarse su curva de variación durante la compresión del polvo.

Al igual que el coeficiente de rozamiento, el coeficiente de deslizamiento es una magnitud que no se puede asociar aisladamente al material, sino que depende simultáneamente de los pares ensayados, que en este caso son el polvo, el material de la matriz, y el lubricante empleado. El coeficiente de deslizamiento puede ser muy útil para comparar el efecto de diferentes lubricantes en un determinado polvo [14, 22-24].

**Esfuerzo máximo de extracción**

Es el esfuerzo de cortadura máximo que se produce en los instantes iniciales de la extracción del compacto. Se calcula como la fuerza máxima desarrollada entre la superficie de fricción del compacto con las paredes de la matriz.

### **Energía unitaria de extracción**

Para poder extraer el compacto de la matriz se necesita una determinada energía que permita mover el compacto y vencer las fuerzas de fricción desarrolladas. Para comparar la energía necesaria para extraer distintos materiales, el fabricante de la prensa instrumentada PTC, ha definido la ‘energía unitaria de extracción’ como la energía necesaria, por unidad de superficie de fricción, para un desplazamiento de 2.54mm a partir del instante en el que se produce el esfuerzo máximo de extracción.

La energía unitaria se mide en MJ/m<sup>3</sup>, que corresponden a la energía por unidad de superficie de fricción y por unidad de desplazamiento.

### **Recuperación elástica (*‘springback’*)**

La recuperación elástica de los compactos cilíndricos realizados mediante PTC se mide mediante la diferencia de altura y diámetro de los materiales dentro y fuera de la matriz. Por tanto, se mide la recuperación elástica en la dirección axial (altura, en la dirección de compactación) y en dirección radial (diámetro, perteneciente al plano de compactación). La medida de las dimensiones se ha realizado empleando un micrómetro con una resolución de 10<sup>-3</sup>mm.

La recuperación elástica de los materiales compactados en prensas convencionales se ha calculado sobre la dimensión de mayor longitud de la pieza, con el fin de cometer un menor error en la medida. La variación de longitud se ha medido en el plano de compactación. Para la medida de las longitudes de la matriz y las piezas se ha empleado un calibre con una precisión de 10<sup>-2</sup>mm, que propaga un error de ±0,02% en la medida de recuperación elástica. Los errores mostrados en los resultados son el máximo entre la desviación típica y el error instrumental.

### **Densidad en verde**

La densidad en verde de los materiales prensados mediante PTC distingue entre la densidad del compacto dentro de la matriz (in-die), y la densidad del compacto fuera de la matriz (out-die). Las curvas de compresibilidad y compactabilidad muestran la densidad de los compactos dentro de la matriz, sin tener en cuenta la recuperación elástica que experimentan una vez son extraídos.

Los valores de densidad en verde de los materiales prensados convencionalmente se han medido en todos los casos fuera de la matriz, y se han calculado geoméricamente a partir de su peso, el área normalizada de la muestra y el espesor de la misma. En los resultados mostrados, no se ha considerado la recuperación elástica en el plano de compactación (REPC). Para la estimación del error cometido por esta aproximación, se ha calculado la densidad de los materiales introduciendo una variación del área de prensado, calculada a partir de la recuperación elástica observada en la dirección longitudinal de los compactos (ver Figura 3.3). Para el cálculo de la desviación se ha considerado que la densidad corregida se puede expresar como:

$$\rho_{Corregida} = \rho_{sin\ corregir} \cdot \left( \frac{100}{s+100} \right)^n$$

Y la desviación de densidad en las aproximaciones considerando la REPC respecto a la densidad sin considerar REPC:

$$\varepsilon = 100 \cdot \left[ \left( \frac{100}{s+100} \right)^n - 1 \right]$$

Donde,

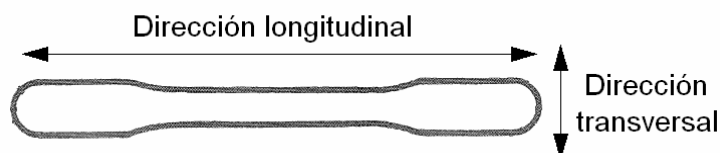
$\rho_{\text{corregida}}$  es la densidad del compacto teniendo en cuenta la REPC

$\rho_{\text{sin corregir}}$  es la densidad del compacto sin tener en cuenta la REPC

$s$  es la recuperación elástica medida en %,

$n$  es el número de dimensiones donde se considera la recuperación elástica. ' $n=1$ ' si sólo se considera la recuperación elástica longitudinal, y ' $n=2$ ' si se consideran la recuperación elástica longitudinal y transversal.

$\varepsilon$  es la diferencia porcentual de densidad en verde considerando la REPC.



**Figura 3.3: Plano de compactación, indicando las direcciones consideradas para el cálculo de la recuperación elástica**

Para evaluar el error que se produce en el cálculo de densidad al introducir la REPC, se muestra la desviación de las medidas en la Tabla 3.8. Estos valores son la media calculada teniendo en cuenta todas las muestras prensadas convencionalmente.

**Tabla 3.8: Error de la densidad en verde empleando las aproximaciones con recuperación elástica**

Aproximación	Desviación aproximación - $\varepsilon$ (%)
Recuperación elástica longitudinal	- 0,56 $\pm$ 0,03
Recuperación elástica longitudinal y transversal	- 1,12 $\pm$ 0,06

La REPC introduce poco error en la medida de densidad en verde, por lo que no se ha considerado para el cálculo de la recuperación elástica de los compactos prensados convencionalmente. Sí se ha considerado la recuperación elástica en la dirección de compactación, que se incluye directamente al medir el espesor de los materiales en verde extraídos de la matriz.

Las densidades en verde obtenidas en los materiales compactados en prensa convencional son superiores en todos los casos a las de los materiales prensados mediante PTC. Esta diferencia es debida fundamentalmente a la mayor superficie específica de fricción de las muestras realizadas con PTC (cilindros) con respecto a las muestras realizadas en prensa convencional (probetas de tracción bajo norma MPIF 10 – ver Figura 3.2). Esto se puede comprobar mediante el cálculo del área de fricción respecto al área de prensado en los dos tipos de muestra. Para comparar geometrías con un mismo espesor de muestra, la relación se reduce al perímetro de la sección entre la sección de prensado (factor  $P/A$ ). Un mayor factor  $P/A$  implica que existe una mayor área de fricción con respecto al área de prensado, por lo que la eficiencia de compactación será menor. En la Tabla 3.9 se muestra esta relación para ambos tipos de muestra, observándose que el factor  $P/A$  es un 40% mayor en las muestras realizadas con PTC respecto a las muestras de tracción.

**Tabla 3.9: Factor  $P/A$  calculado para los dos tipos de muestra prensados**

Prensa	Tipo de muestra	Datos	Factor $P/A$ [ $m^{-1}$ ]
PTC	Cilindro	Radio =0,476mm	420
Convencional	Probeta tracción	Geometría MPIF 10	302

La masa de los materiales se ha medido en una balanza con una resolución de  $10^{-4}$  g. La longitud de las muestras se ha medido empleando un calibre con una resolución de  $10^{-2}$  mm, mientras que el espesor se ha medido mediante un micrómetro de resolución  $10^{-3}$  mm. Los errores mostrados en los valores de densidad en verde, corresponden a la desviación típica de los datos.

### **3.4 Estudio de la sinterización**

#### **3.4.1 Condiciones de sinterización**

La sinterización de los materiales se ha llevado a cabo en un horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15/50/450, con niveles de vacío en torno a los  $10^{-5}$  mbar.

Los ciclos de sinterización se han realizado con velocidades de calentamiento y enfriamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Las temperaturas de sinterización han oscilado entre  $900^{\circ}\text{C}$  y  $1400^{\circ}\text{C}$ , con intervalos de  $100^{\circ}\text{C}$ . Las temperaturas de sinterización se han mantenido durante tiempos de 60 y 180 min.

El estudio de sinterabilidad se ha realizado sobre las probetas de tracción (norma MPIF 10) posteriormente empleadas para la caracterización de las propiedades mecánicas, facilitando de este modo el estudio de la relación entre las características y el comportamiento mecánico de los distintos materiales.

Se han empleado gránulos de  $\text{ZrO}_2$  como sustrato de sinterización, rodeando las muestras y evitando el contacto del Ti con cualquier material susceptible de reaccionar con él. Los gránulos de  $\text{ZrO}_2$  son totalmente densos, con diámetros entre 1.9 y 2.5 mm, comercializados con el nombre de ZIRMIL por Saint Gobain, Francia.

#### **3.4.2 Evaluación de los sustratos de sinterización**

Se ha estudiado la viabilidad del empleo de algunos sustratos de sinterización mediante la evaluación de las reacciones de descomposición de los mismos en presencia de Ti. Los cálculos se han realizado con la ayuda del software HSC Chemistry, de Outokumpu Research Oy [25]. Se han ensayado reacciones posibles entre el Ti y los diferentes sustratos propuestos, presentándose en este trabajo solamente las reacciones más representativas, con el fin de mostrar los casos más desfavorables. No se ha tenido en cuenta la cinética de las reacciones.

Para la determinación de la estabilidad de los sustratos se ha analizado la variación de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), calculada entre las temperaturas de  $500^{\circ}\text{C}$  y  $1500^{\circ}\text{C}$ .

La evaluación de las diferentes reacciones permite tener una estimación de la estabilidad de las especies en contacto. Un incremento negativo de  $\Delta G$  informa de la espontaneidad de la reacción, mientras que un incremento positivo significa una disminución de estabilidad, y se produciría la reacción en dirección inversa. No se han considerado equilibrios de soluciones no ideales, por lo que el análisis no excluye la formación de zonas de reacción o de difusión donde pueden aparecer soluciones no ideales. Un incremento positivo de  $\Delta G$  no impide la existencia de un equilibrio químico con cierta proporción de productos de reacción. Por tanto, el estudio de la estabilidad de los sustratos mediante la energía libre de Gibbs no garantiza la compatibilidad



total del Ti con los sustratos, pero proporciona información de los sustratos que no son favorables.

Los sustratos cerámicos propuestos son  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiC}$  y  $\text{TiN}$ .

Las reacciones del Ti con los sustratos de sinterización se han estudiado a la presión de 1 bar, y sin tener en cuenta interacciones con la atmósfera de sinterización.

### 3.4.3 Análisis térmico diferencial

Se ha realizado el análisis térmico diferencial (DTA) de las mezclas con el equipo SETSYS Evolution 16/18, de SETARAM Instrumentation.

Las medidas se han registrado en el intervalo de temperaturas entre 400°C y 1350°C, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 1, 2, 5, 10 y 20°C/min, iguales para el calentamiento y el enfriamiento.

Se emplearon crisoles cilíndricos de  $\text{ZrO}_2$  con tapa no estanca de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la muestra y la referencia, con una capacidad de 100µl. Se tomó un crisol vacío como referencia. Los ensayos se han realizado con un flujo de gas Argón de 40ml/min. Las mezclas de polvo ensayadas se han prensado previamente a 500MPa para mantener un mejor contacto entre las partículas de polvo, tratando de reproducir la sinterización de los compactos en verde. Se ha tomado un peso similar de las muestras en todas las medidas, en torno a 60mg. Las curvas de DTA se han representado en µV/mg.

El cálculo de las áreas bajo los picos de reacción se ha realizado mediante el software SETSOFT 2000. La integración se ha realizado seleccionando una línea base de orden 1, despreciando cambios en la capacidad calorífica entre reactivos y productos. El cálculo de las áreas permite el análisis comparativo de la energía desarrollada en las reacciones, representando la variación de entalpía experimentada en la reacción, pero sin llegar a interpretarse como una medida cuantitativa [26].

### 3.4.4 Medida y cálculo de densidades

La densidad absoluta de los materiales sinterizados se ha calculado mediante la aplicación del principio de Arquímedes, por inmersión de las muestras en agua, cubriendo los materiales con una capa de laca para impermeabilizar las muestras [27, 28]. La expresión empleada es la siguiente:

$$\rho = \frac{m_{\text{seca}}}{\left( \frac{m_{\text{lacada}} - m_{\text{sumergida}}}{\rho_{\text{agua}}} \right) - \left( \frac{m_{\text{lacada}} - m_{\text{seca}}}{\rho_{\text{laca}}} \right)}$$

Donde,

- $\rho$  es la densidad absoluta del material ( $\text{g/cm}^3$ )
- $m_{\text{seca}}$  es la masa de la pieza (g)
- $m_{\text{lacada}}$  es la masa de la pieza lacada (g)
- $m_{\text{sumergida}}$  es la masa de la pieza lacada sumergida en agua (g)
- $\rho_{\text{agua}}$  es la densidad del agua, tomada como  $0,977\text{g/cm}^3$
- $\rho_{\text{laca}}$  es la densidad de la laca, tomada como  $1,2\text{ g/cm}^3$

La masa se ha medido con una balanza de precisión con una resolución de  $10^{-4}\text{g}$ . La laca empleada es del proveedor RS, referencia ‘Clear laquer 569-307’.

Se ha comprobado que la técnica empleada para la medida de densidad, introduce un error sistemático en las medidas, ligado al empleo de laca. En materiales totalmente densos, con superficies pulidas, se ha estimado una disminución de densidad del 2% respecto a medidas realizadas con picnómetro. Este hecho probablemente está relacionado con la existencia de cierto contenido de aire en la laca. En materiales rugosos o con porosidad superficial no se ha estimado la diferencia de densidad, aunque debido a la penetración de la laca en el interior de la pieza, debe producirse un aumento de densidad. Los errores mostrados en los resultados corresponden a la desviación típica de las medidas, sin tener en cuenta la deriva detectada.

Para calcular la densidad relativa de los materiales sinterizados, se ha aproximado la densidad teórica de los mismos mediante la densidad calculada por la regla de las mezclas, tomando el mismo valor de densidad teórica calculado para la caracterización de las mezclas (ver apartado 3.2.2). La densidad calculada por la regla de las mezclas es sólo una aproximación, ya que durante la sinterización de los polvos base, los elementos entran en solución sólida y no se conserva la aditividad de volúmenes. La densidad teórica de los materiales sinterizados depende de la proporción de fases formadas y de la densidad de dichas fase, por lo que su valor puede depender del estado microestructural del material. Por tanto, siguiendo un criterio de simplificación, se ha considerado la densidad calculada por la regla de las mezclas como una buena aproximación para la densidad teórica de las aleaciones sinterizadas. La expresión empleada para el cálculo de la densidad relativa es la siguiente:

$$\rho(\%) = \frac{\rho}{\rho_T} \times 100$$

Donde,

- $\rho$  es la densidad relativa del material (%)
- $\rho$  es la densidad absoluta del material con poros ( $\text{g/cm}^3$ )
- $\rho_T$  es la densidad del material sin poros, calculada por la regla de las mezclas ( $\text{g/cm}^3$ )

La densidad se ha medido dos veces en cada muestra, sobre los extremos de las probetas de tracción. Mediante este procedimiento, se promedia la densidad de cada muestra con los valores de sus extremos, y se comprueba que la densidad de los materiales no presenta una variación significativa a lo largo de su longitud. La variación media de densidad entre los extremos de las muestras es del 0,86%.

La medida se ha realizado en piezas previamente traccionadas, asumiendo que la densidad de los materiales no varía tras el ensayo de tracción.

Los errores mostrados en los resultados corresponden a la desviación típica de las medidas.

### 3.4.5 Densificación

La densificación proporciona una medida del grado de sinterización que se ha alcanzado en los materiales respecto a la máxima variación de densidad que pueden experimentar, estableciendo el rango de variación como la diferencia entre su densidad en verde y su densidad teórica. Se calcula mediante la expresión:

$$\text{Densificación}(\%) = \frac{\rho_s - \rho_v}{\rho_T - \rho_v} \times 100$$

Donde,

- $\rho_s$  es la densidad absoluta del material sinterizado ( $\text{g/cm}^3$ )
- $\rho_v$  es la densidad en verde del material prensado ( $\text{g/cm}^3$ )
- $\rho_T$  es la densidad teórica del material sin poros ( $\text{g/cm}^3$ )

La densidad en verde se ha calculado geométricamente con las consideraciones descritas en el apartado 3.3.3. La densidad sinterizada y la densidad teórica se han calculado conforme a los procedimientos descritos en el apartado 3.4.4.

### 3.4.6 Variación dimensional

La variación que experimenta una determinada dimensión de la probeta tras la sinterización se calcula mediante la expresión:

$$\varepsilon(\%) = \frac{l_{\text{final}} - l_0}{l_0} \times 100$$

Donde,

- $\varepsilon$  es la variación dimensional (%)
- $l_{\text{final}}$  es la dimensión medida en la probeta sinterizada (mm)
- $l_0$  es la dimensión medida en la probeta en verde (mm)

Se han calculado las variaciones en las tres dimensiones de las muestras: longitud, ancho y espesor. La longitud y el ancho de las muestras son dimensiones que pertenecen al plano de compactación, mientras que el espesor corresponde a la dimensión medida en la dirección de compactación.

También se ha calculado la variación volumétrica que experimentan los materiales tras la sinterización, reuniendo en un único resultado las tres variaciones dimensionales en cada una de sus direcciones. Para el cálculo de la variación volumétrica se ha considerado el volumen del

paralelepípedo descrito por las dimensiones lineales de la probeta, medidas antes y después de la sinterización. La variación porcentual del volumen de dicho paralelepípedo es igual a la variación porcentual del volumen de la muestra de tracción.

La variación de volumen se ha realizado empleando la expresión:

$$\Delta V(\%) = \frac{V_{final} - V_0}{V_0} \times 100$$

Siendo,

$\Delta V$ , la variación volumétrica de la pieza de tracción tras la sinterización (%)

$V_0$ , el volumen absoluto del paralelepípedo descrito por la pieza en verde ( $\text{mm}^3$ )

$V_{final}$ , el volumen absoluto del paralelepípedo descrito por la pieza sinterizada ( $\text{mm}^3$ )

La longitud de las muestras se ha medido mediante un calibre con una resolución de  $10^{-2}\text{mm}$ . El ancho y el espesor se han medido con un micrómetro con una resolución de  $10^{-3}\text{mm}$ . Los errores mostrados en los resultados corresponden a la desviación típica de las medidas.

### 3.4.7 Variación de masa

La variación relativa de masa se ha realizado a partir de la medida del peso de las piezas antes y después de la sinterización, mediante la expresión:

$$\Delta m(\%) = \frac{m_{final} - m_0}{m_0} \times 100$$

Donde,

$\Delta m$  es la variación de masa en la pieza de tracción tras la sinterización (%)

$m_0$  es la masa de la pieza en verde (g)

$m_{final}$  es la masa de la pieza sinterizada (g)

La variación de masa tras la sinterización se produce por la evaporación de los lubricantes presentes en la superficie de las probetas, procedentes de la etapa de compactación. También se produce una pérdida de masa por la sublimación de Ti a altas temperaturas, o de alguno de los elementos de aleación (por ejemplo Cr procedente de los aceros inoxidables). Otra fuente de variación de masa es la incorporación de elementos procedentes de la atmósfera del horno, siendo en este caso una variación de signo positivo.

La medida de la masa de las muestras se ha llevado a cabo en una balanza de precisión, con una resolución de  $10^{-4}\text{g}$ .

### 3.4.8 Análisis microestructural

Se ha realizado la preparación metalográfica de las muestras mediante desbaste y pulido. Para el desbaste se han empleado papeles abrasivos de SiC con una granulometría de 180, 400, 600, 1000 granos por  $\text{mm}^2$ , empleando agua como refrigerante. El pulido se ha realizado en dos etapas, empleando paños impregnados con una suspensión de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en agua, con tamaños de  $1\mu\text{m}$  y  $0.3\mu\text{m}$ .

La observación de las microestructuras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con el equipo descrito en el apartado 3.2.9. Las fases presentes se han observado en el modo de electrones retrodispersados (BSE), que proporciona contraste en función del número atómico de los elementos. Para la observación de la porosidad se ha empleado el modo de electrones secundarios (SE).

En algunas muestras se ha procedido al revelado de la microestructura mediante un ataque químico, sumergiendo las mismas en una disolución al 4%vol de HF [29]. Las muestras atacadas se han observado mediante SEM, en modo SE.

Se ha realizado el análisis químico semicuantitativo mediante Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), con un equipo (EDAX) acoplado al microscopio electrónico.

### 3.4.9 Análisis por difracción de rayos x

Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) se ha comprobado la composición de los materiales sinterizados a  $1300^\circ\text{C}$ . La difracción se ha realizado sobre la sección desbastada y pulida de los materiales, empleando la misma preparación metalográfica que la descrita en el apartado 3.4.8, con un pulido con partículas de  $1\mu\text{m}$ .

Se ha empleado el difractómetro automático Philips X'Pert-MPD, con voltaje de 40 kV e intensidad 40 mA. La radiación utilizada ha sido la  $K\alpha$  del cobre ( $\lambda_1=1.5406$ ,  $\lambda_2=1.5444$ ). Se ha realizado un barrido continuo en el intervalo  $2\theta$  desde  $20^\circ$  hasta  $120^\circ$ , con un paso del goniómetro de  $0.02^\circ$ , y un tiempo de permanencia de 2 segundos en cada intervalo.

## 3.5 Caracterización mecánica

### 3.5.1 Ensayos de tracción

Las muestras caracterizadas corresponden a probetas de tracción con la geometría y dimensiones especificadas en la norma MPIF 10 [17] (ver Figura 3.2).

Se empleó una célula de carga de 50kN, y extensómetros con una apertura de 4,7mm y 22,2mm. La sección media de las probetas ensayadas es de  $31\pm 2\text{mm}^2$ .

Las condiciones del ensayo de tracción se ajustan a la norma de ensayo de tracción de materiales metálicos UNE-EN 10002-1 [30]. La velocidad de desplazamiento seleccionada en el ensayo fue de 1 mm/min. No se ha considerado la estricción del material durante el ensayo de tracción, mostrándose tensiones ingenieriles en todos los casos.

Las propiedades mecánicas mostradas corresponden a los materiales sinterizados, sin ningún tratamiento térmico posterior a la sinterización. A partir del ensayo de tracción se han evaluado las propiedades de resistencia máxima (UTS), deformación a rotura y módulo elástico.

Las curvas tensión-deformación mostradas corresponden a las muestras que mejores propiedades mecánicas han presentado en cada familia de materiales.

### 3.5.2 Ensayos de dureza

Se ha empleado un durómetro universal GNEHM HORGEM OM-150, con la escala de dureza Vickers HV30 para caracterizar los materiales. Los ensayos se han llevado a cabo sobre la superficie de los mismos, en las dos caras paralelas al plano de compactación, realizándose un promedio de 4 medidas por cada probeta.

Las medidas realizadas se han corregido mediante una recta de calibración obtenida a partir de patrones de dureza HV30 certificados, con valores: 81.8, 150.2, 204.5, 290.5, 391.4. La recta de calibración cubre el rango de dureza de los materiales, y proporciona un factor de corrección de la medida tomada en el equipo.

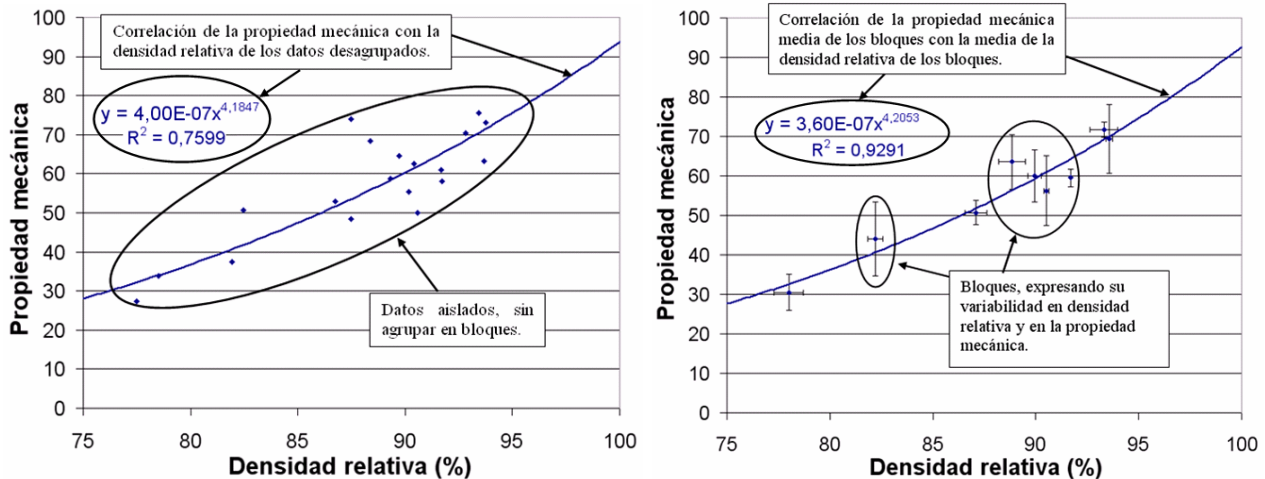
Los errores mostrados corresponden a la desviación típica de las medidas.

### 3.5.3 Correlaciones

Se ha estudiado la dependencia de las distintas propiedades mecánicas con la densidad relativa de los materiales sinterizados. La medida de la densidad se ha llevado a cabo mediante el método de Arquímedes, descrito en el apartado 3.4.4.

El procedimiento de análisis se ha llevado a cabo reuniendo los resultados en bloques de datos. De esta manera se emplean los valores medios de cada bloque para proporcionar un mejor ajuste por mínimos cuadrados de los datos. Los bloques corresponden a las temperaturas de sinterización de los materiales, generalmente 1100°C, 1200°C y 1300°C, aunque para algunas familias de materiales se han añadido los bloques de 900°C, 1000°C y 1400°C. En general, el tratamiento por bloques se ha mostrado muy eficiente, proporcionando mejores coeficientes de determinación ( $R^2$ ) que los obtenidos con los datos sin agrupar. El empleo de la media de los datos agrupados por temperaturas (media de los bloques), permite eliminar la variabilidad del bloque, y proporciona una mejor estimación del modelo. Sin embargo, en los casos en los que no se ha obtenido una ventaja clara mediante el uso de bloques, se han realizado las correlaciones de los datos sin agrupar.

Como ejemplo del tratamiento de datos por bloques, en la Figura 3.4 se muestra el mismo análisis, con los datos desagrupados (izquierda) y empleando análisis por bloques (derecha). Como se puede observar, los modelos ajustados en el ejemplo son similares en ambos casos; sin embargo el análisis por bloques permite eliminar la alta variabilidad de los datos, elevando notablemente el coeficiente de determinación ( $R^2$ ). En el caso del ejemplo, el modelo pasa de explicar un 76% de la variabilidad de los datos, a un 93%. El método por bloques permite asignar con mayor fiabilidad el tipo de correlación existente entre las variables.



**Figura 3.4:** Explicación del análisis de correlación de las propiedades mecánicas con la densidad relativa  
Izquierda: datos sin agrupar. Derecha: datos agrupados por bloques.

Además del tratamiento de resultados en bloques, en algunos casos se ha realizado la agrupación de diferentes familias con el fin de obtener una mejor correlación entre los datos. Por ejemplo, el módulo elástico de las aleaciones de Ti es una propiedad que varía poco con la composición del material y sin embargo, es muy dependiente de la porosidad del mismo. La agrupación de familias puede proporcionar mejores resultados que la correlación de composiciones aisladas, en las que no se han obtenido buenas correlaciones con la densidad. Para lograr una buena correlación con composiciones aisladas, hubiera sido necesario aumentar considerablemente el número de muestras de cada composición. Mediante la agrupación de distintas composiciones, se ha podido obtener la dependencia de algunas propiedades mecánicas con la densidad relativa.

La regresión de los datos se ha realizado mediante el método ordinario de mínimos cuadrados, empleando ajustes lineales en la mayoría de los casos, y tendencias potenciales para la resistencia máxima y el módulo elástico. La dependencia de la resistencia y del módulo elástico con la densidad relativa se ha ajustado a los modelos:

$$UTS[dr(\%)] = UTS_0 * [dr(\%)/100]^n$$

$$E[dr(\%)] = E_0 * [dr(\%)/100]^m$$

Donde UTS y E representan la resistencia y el módulo elástico en función de la densidad relativa,  $UTS_0$  y  $E_0$  los del material sin poros,  $dr(\%)$  la densidad relativa de los materiales expresada en %, y 'n' y 'm' coeficientes del ajuste dependientes de características propias de la porosidad, como su espaciado o su morfología (irregular, redondeada...). Algunos modelos exponenciales y potenciales propuestos para la variación de las propiedades mecánicas con la porosidad (o densidad relativa) de materiales metálicos sinterizados, pueden encontrarse en la referencias citadas [31-34], incluidas algunas relativas a Ti sinterizado [35].

### **3.5.4 Análisis químico**

Se han realizado análisis de O y N en las muestras sinterizadas, empleando el mismo procedimiento explicado para el análisis químico de los polvos, descrito en el apartado 3.2.7.

### **3.5.5 Análisis de fractura**

Las superficies de fractura de los materiales traccionados se han analizado mediante microscopía electrónica de barrido, empleando el mismo equipo y condiciones descritas en el apartado 3.2.9.



### 3.6 Referencias

- [1] MPIF Standard 04, Method for determination of apparent density of the free-flowing metal powders using the Hall apparatus: Metal Powder Industries Federation, 1985.
- [2] MPIF Standard 28, Method for determination of apparent density of non-the free-flowing metal powders using the Carney apparatus: Metal Powder Industries Federation, 1985.
- [3] MPIF Standard 03, Determination of flow rate of free- flowing metal powders using the Hall apparatus: Metal Powder Industries Federation, 1985.
- [4] ISO 13320-1. Particle size analysis. Laser diffraction methods. Part1: General principles: International Organization for Standarization, pp.34.
- [5] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society, 1938, vol.60, pp.309-319.
- [6] TC500C Nitrogen/Oxygen Determinator Instruction Manual: LECO Corporation, 2001.
- [7] Oxygen and Nitrogen Determination. Inert Gas Fusion Instruments.: LECO, 2007.
- [8] Oxygen, Nitrogen and Hydrogen Determination in Refractory Metals - Inorganic Application Note - TCH600 - Rev. 0: LECO Corporation, 2005.
- [9] ASTM E-1409 Standard Test Method for determination of oxygen and nitrogen in titanium and titanium alloys by the inert gas fusion technique, USA: ASTM International, 2005.
- [10] ASTM E-1937 Standard Test Method for determination of nitrogen in titanium and titanium alloys by the inert gas fusion technique, USA: ASTM International, 2004.
- [11] CS-200 Carbon and Sulfur Analyzer Instruction Manual: LECO Corporation, 2000.
- [12] Carbon in refractory and reactive metals and their alloys - Inorganic Application Note CS600-Series - Rev 1: LECO Corporation, 2007.
- [13] Powder Testing Center model PTC-03DT, User's manual V-20, 1996.
- [14] S. St-Laurent, F. Chagnon, Y. Thomas, Study of Compaction and Ejection Properties of Powder Mixes Processed by Warm Compaction, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials: compiled by H. Ferguson and D.T. Whychell, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2000, pp.79-91.
- [15] P.-E. Mongeon, S. Pelletier, A. Ziani, Die Wall Lubrication method and Apparatus, U.S. Patent N° 6,299,690., Patent.
- [16] P. Lemieux, S. Pelletier, P.-E. Mongeon, L. P. Lefebvre, Y. Thomas, F. Chagnon, A New Approach to Die Wall Lubrication for P/M Applications, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, compiled by B. Eisen and S. Kassam, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2001, pp.1-13.
- [17] MPIF Standard 10, Tension Test Specimens for Pressed and Sintered Metal Powders: Metal Powder Industries Federation, 1963.
- [18] MPIF Standard 45, Determination of Compactability (Compressibility) of Metal Powders: Metal Powder Industries Federation, 1988.
- [19] MPIF Standard 15, Determination of Green Strength of Compacted Metal Powder Specimens: Metal Powder Industries Federation, 1990.
- [20] S. Roure, D. Bouvard, P. Dorémus, E. Pavier, Analysis of die compaction of tungsten carbide and cobalt powder mixtures, Powder Metallurgy, 1999, vol.42, pp.164.
- [21] P. Mosbah, D. Bouvard, F. Ouedraogo, P. Stutz, Experimental techniques for analysis of die pressing and ejection of metal powder, Powder Metallurgy, 1997, vol.40, pp.269.
- [22] Y. Thomas, S. Pelletier, J. M. McCall, Effect of compaction temperature on the lubrication behavior of different lubricant/steel powder compositions, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials: compiled by J.J. Oakes and J.H. Reinshagen, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, USA, 1998, pp.11.25-11.38.
- [23] Y. Thomas, L. Azzi, T. Baazi, S. Pelletier, Shaping Stainless Steel Powders Using Die Wall Lubrication, Advanced in Powder Metallurgy & Particulate Materials: compiled by C. Ruas and T.A. Tomlin, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, USA, 2005, pp.3.84-3.96.

- [24] S. Turenne, C. Godère, Y. Thomas, P. E. Mongeon, Evaluation of friction conditions in powder compaction for admixed and die-wall lubrication, Powder Metallurgy, 1999, vol.42, pp.263.
- [25] Outokumpu HSC Chemistry for Windows. User's guide, Version 4.0, Finland: Outokumpu Research Oy, 1999.
- [26] R. F. Speyer, Thermal analysis of materials, New York: Marcel Dekker, Inc., 1994.
- [27] W. Schatt, K.-P. Wieters, Powder Metallurgy. Processing and Materials: European Powder Metallurgy Association (EPMA), 1997.
- [28] ASM Metals Handbook Ninth Edition: Powder Metallurgy, 1988.
- [29] J. H. Richardson, Optical microscopy for the material science, New York, 1971.
- [30] Norma española. Materiales metálicos. Ensayos de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente, UNE-EN 10002-1: AENOR, 2002.
- [31] A. Salak, Ferrous powder metallurgy, Cambridge (England): Cambridge International Science Publishing, 1995.
- [32] R. M. German, Powder Metallurgy Science, New Jersey, USA: Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [33] A. Buch, S. Goldschmidt, Influence of porosity on elastic moduli of sintered materials, Materials Science and Engineering, 1970, vol.5, pp.111-118.
- [34] E. R. Leheup, J. R. Moon, Relationships between Density, Electrical-Conductivity, Youngs Modulus, and Toughness of Porous Iron Samples, Powder Metallurgy, 1978, vol.21, pp.1-6.
- [35] I.-H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi, S. Hanada, Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering, Scripta Materialia, 2003, vol.49, pp.1197-1202.

***CAPÍTULO 4 – Diseño de los Materiales  
y Caracterización de los Polvos***



## **Índice**

<b>4. Diseño de los Materiales y Caracterización de los Polvos</b>	<b>123</b>
<b>4.1 Diseño de los materiales</b>	<b>123</b>
4.1.1 Criterio de diseño de las aleaciones de Ti de bajo coste	124
4.1.2 Diseño de los materiales	129
4.1.3 Ventajas técnicas	132
4.1.4 Estudio preliminar	133
<b>4.2 Caracterización de los polvos</b>	<b>138</b>
4.2.1 Especificaciones de los polvos base	138
4.2.1.1 Ti HDH	139
4.2.1.2 Fe ASC100.29	139
4.2.1.3 Fe Carbonilo	140
4.2.1.4 Ferroaleaciones Fe-25Ti y Fe-50Al	140
4.2.1.5 Aceros inoxidable 430 y 316	141
4.2.1.6 Aluminio elemental Al 54NS	141
4.2.2 Caracterización de los polvos base	142
4.2.2.1 Polvos Ti	142
4.2.2.2 Adiciones de Fe	146
4.2.2.3 Aceros inoxidable 430 y 316	149
4.2.2.4 Adiciones de Al	151
4.2.3 Caracterización de las mezclas de polvo	153
4.2.3.1 Familias Ti-xFe	153
4.2.3.2 Familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe	156
<b>4.3 Referencias</b>	<b>159</b>



## 4. Diseño de los Materiales y Caracterización de los Polvos

### 4.1 Diseño de los materiales

En este capítulo se justifica el diseño de las distintas familias de materiales descritas en el procedimiento experimental, que serán estudiadas a lo largo de la memoria de tesis.

El diseño de los materiales se ha realizado con el objetivo de estudiar la viabilidad de distintas alternativas para fabricar aleaciones de Ti, para lo cual se han seleccionado distintos polvos de partida, y se han procesado mediante mezcla, prensado y sinterización. Las variables de trabajo se han definido con el criterio de minimizar el coste de los materiales.

Con el planteamiento propuesto en esta tesis doctoral, el diseño ideal de los materiales exige el empleo de polvo de Ti de bajo coste, que fundamentalmente se obtiene mediante las nuevas técnicas electrolíticas. El contacto con los fabricantes de estos polvos mostró el incipiente estado de los procesos de producción, actualmente desarrollados en plantas piloto, sin ser posible acceder a estos materiales desde proyectos no vinculados a su entorno. El único fabricante que accedió a facilitar polvo de Ti de bajo coste fue ITP (*‘International Titanium Powder’*), que produce polvo esponja mediante el proceso Armstrong. Desafortunadamente, ITP establecía un contrato con cláusulas que podían comprometer la futura publicación de resultados, por lo que no se optó por dicho polvo. En este contexto, las alternativas para el empleo de polvo de Ti de bajo coste quedaron muy limitadas, y sólo la selección de los elementos de aleación ofrecía un amplio margen para el diseño de aleaciones de Ti de bajo coste.

El diseño de los materiales se ha realizado en tres etapas. En primer lugar se ha establecido un **criterio de selección de los elementos de aleación**, donde se justifica la elección de elementos que puedan aportar ventajas económicas a la vez que resulten eficaces como estabilizadores de las fases del Ti. Una segunda etapa ha consistido en la **selección de polvos comerciales** que aporten los elementos de aleación seleccionados, tratando de hacer uso de las economías de escala. Se ha procurado la selección de polvos que mostraran características aptas para ser empleados para el procesamiento de aleaciones de Ti. En una tercera etapa se han diseñado las composiciones que previsiblemente pueden proporcionar buenas propiedades mecánicas a la vez que maximicen la economía del material.

Uno de los métodos tradicionalmente empleados para añadir elementos aleantes al Ti consiste en la adición de aleaciones maestras. Sin embargo, las aleaciones maestras comerciales que suelen emplearse para fabricar acero, presentan inconvenientes al ser añadidas al Ti debido a su contenido de impurezas, tolerables para los aceros, pero que introducen elementos que deterioran gravemente las propiedades mecánicas del Ti. El efecto negativo de la introducción de impurezas en materiales de Ti pulvimetalúrgicos no es directamente extrapolable del efecto que tienen en los materiales realizados por forja. Debido a que la porosidad de los materiales pulvimetalúrgicos limita inevitablemente sus propiedades mecánicas, como la ductilidad, no es evidente que la presencia de impurezas represente un problema añadido al de la porosidad, planteándose la duda de si éstas podrían ser tolerables en materiales pulvimetalúrgicos. En este estudio se ha evaluado el empleo de aleaciones maestras en el diseño de los materiales y el efecto de las impurezas sobre las propiedades mecánicas de los mismos.

#### 4.1.1 Criterio de diseño de las aleaciones de Ti de bajo coste

Como se ha explicado en el capítulo de antecedentes, las aleaciones de Ti tienen un elevado coste debido fundamentalmente a los altos costes del material base y del procesado. Una vez seleccionada la vía pulvimetalúrgica de procesado, la primera aproximación al diseño de aleaciones de bajo coste consiste en abordar el problema desde la selección de elementos de aleación y polvos base que contribuyan a obtener una composición de menor coste que las comerciales. Una segunda iteración en el proceso de diseño debe considerar que dicha composición facilite el procesado de los materiales, disminuyendo etapas, tiempos y temperaturas de los procesos de fabricación. El objetivo del proceso de diseño reside en conjugar las dos condiciones anteriores con la obtención de materiales con propiedades mecánicas satisfactorias aptos para aplicaciones no aeronáuticas.

Para establecer un criterio de diseño de la composición de las aleaciones, se ha analizado detenidamente la aleación de referencia Ti-6Al-4V, que es la más versátil y empleada entre todas las aleaciones de Ti. El uso extendido de la aleación Ti-6Al-4V, probablemente se deba a criterios conservadores de la industria aeronáutica más que a un criterio en el que primen las propiedades del material. La industria aeronáutica ha preferido el empleo de un material ‘comodín’, bien conocido, ampliamente estudiado, y que garantiza la fiabilidad de sus aeronaves. Las características y propiedades de la aleación Ti-6Al-4V fabricada por forja, son adecuadas y cumplen los requisitos para cubrir las necesidades de la industria aeronáutica, y aunque es difícil conocer los criterios que llevaron al diseño de la aleación Ti-6Al-4V, un análisis cualitativo de su composición desvela varias claves del diseño. En primer lugar, se advierte el uso de V, un estabilizador isomorfo de la fase  $\beta$ , es decir, que no forma intermetálicos con el Ti, por lo que se evita el riesgo de fragilización por precipitación de fases frágiles durante el servicio de los materiales. Por otra parte, dentro de los escasos elementos de aleación betágenos isomorfos, el V es el más ligero, por lo que el criterio también ha tenido en cuenta minimizar la densidad de la aleación. Otros elementos betágenos isomorfos como el Ta, Nb, Mo o el W son más pesados y, aunque algunos son estabilizadores de la fase  $\beta$  más potentes que el V, en algunos casos son aún más costosos que el V, por lo que también se aprecia un criterio económico en el diseño de la composición. Otro posible elemento betágeno de bajo coste podría ser el H, en este caso formando una solución sólida intersticial, pero que está vetado en la composición de las aleaciones debido a que afecta gravemente a la resistencia a fatiga del Ti [1-6].

El empleo de Al en la composición de la aleación Ti-6Al-4V quizá obedezca a que, dentro de los elementos convencionales, el Al es el único elemento de aleación sustitucional que estabiliza la fase  $\alpha$  del Ti. El efecto endurecedor del Al se debe a la formación de precipitados coherentes de



Ti<sub>3</sub>Al en la fase  $\alpha$ , que aparecen con contenidos a partir del 5% de Al, y que precipitan durante los tratamientos de maduración de las aleaciones. En general, se limita el contenido de Al a un 6% para evitar una excesiva formación del intermetálico, que fragilizaría en exceso el material. Por otra parte, el Al se utiliza para inhibir la formación de fase  $\omega$ , demostrándose eficaz con contenidos superiores al 3% de Al en las aleaciones Ti-V. Esta es una de las razones por la que el Al se encuentra en la mayoría de aleaciones  $\alpha+\beta$  y  $\beta$  [7]. Otra ventaja de la utilización de Al es que disminuye la densidad de la composición, por lo que también se aprecia un criterio de optimización de densidad en la aleación Ti-6Al-4V.

Otros elementos estabilizadores de la fase  $\alpha$  como el O, N y el C, son de naturaleza intersticial y normalmente se encuentran como impurezas que deterioran la ductilidad, por lo que se limita su concentración en las aleaciones de Ti. Sólo en el caso del O, su contenido es añadido deliberadamente para alcanzar distintos niveles de resistencia en las variedades de Ti puro comercial (CP Ti). Estos elementos intersticiales tienen un gran efecto endurecedor, que comienza con bajas concentraciones, y con un comportamiento aditivo [5, 8, 9]. El diseño de aleaciones mediante el empleo de estos elementos quizá no sea eficiente debido a la dificultad para controlar la composición, ya que las propiedades de los materiales son excesivamente sensibles a pequeñas variaciones en su concentración. Por otra parte, desde un punto de vista de la economía de la aleación, estos elementos no contribuyen a disminuir el coste ni la densidad de la composición, ya que se introducen en muy pequeñas cantidades.

En la Figura 4.1 se muestran los precios de algunas materias primas, obtenidos en distintos mercados bursátiles de metales (*Dow Jones y London Metals Exchange*) entre Octubre y Noviembre de 2005. El gráfico debe entenderse como una herramienta de orientación para obtener una perspectiva de las materias primas que puedan ser viables para introducir los elementos de aleación, con el fin de evaluar su coste de una manera cualitativa. También se han incluido materias primas que sirven de referencia para la comparación. Desafortunadamente, el análisis exhaustivo del precio de los elementos de aleación es complejo, y queda lejos del alcance de este estudio. El precio de las materias primas depende del volumen de compra y de factores íntimamente ligados al proceso productivo. En este caso debe considerarse que las adiciones deben realizarse en forma de polvo, y que éstas deben garantizar niveles de pureza aptos para ser empleados en aleaciones de Ti. Todos estos factores limitan el mercado e incrementan el coste de la materia prima.

En la gráfica se han identificado tres grupos de materias primas delimitadas por los materiales que representan un salto discontinuo de precio. El grupo A representa los materiales base de bajo coste, y es el más adecuado para la selección de elementos de aleación, ya que estos elementos tienen un coste menor que el Ti, por lo que su introducción contribuye a disminuir el precio de la aleación. Este grupo incluye a los materiales base Fe y se ha delimitado por el precio del aluminio, incluido en el mismo. El grupo B corresponde a materiales con un precio similar al del Ti, por lo que los elementos de aleación de este grupo no contribuirían a reducir el coste de la aleación. El grupo C está formado por materiales con un precio muy elevado, que encarecería el coste de la aleación de Ti.

Aunque los elementos de aleación representan un porcentaje relativamente bajo del peso de la aleación, el precio sí se ve sensiblemente afectado por éstos. Por ejemplo, una aleación Ti-6Al-4V tiene un contenido en peso del 4% de V, pero este contenido contribuye en más del 10% en el precio total de la aleación.

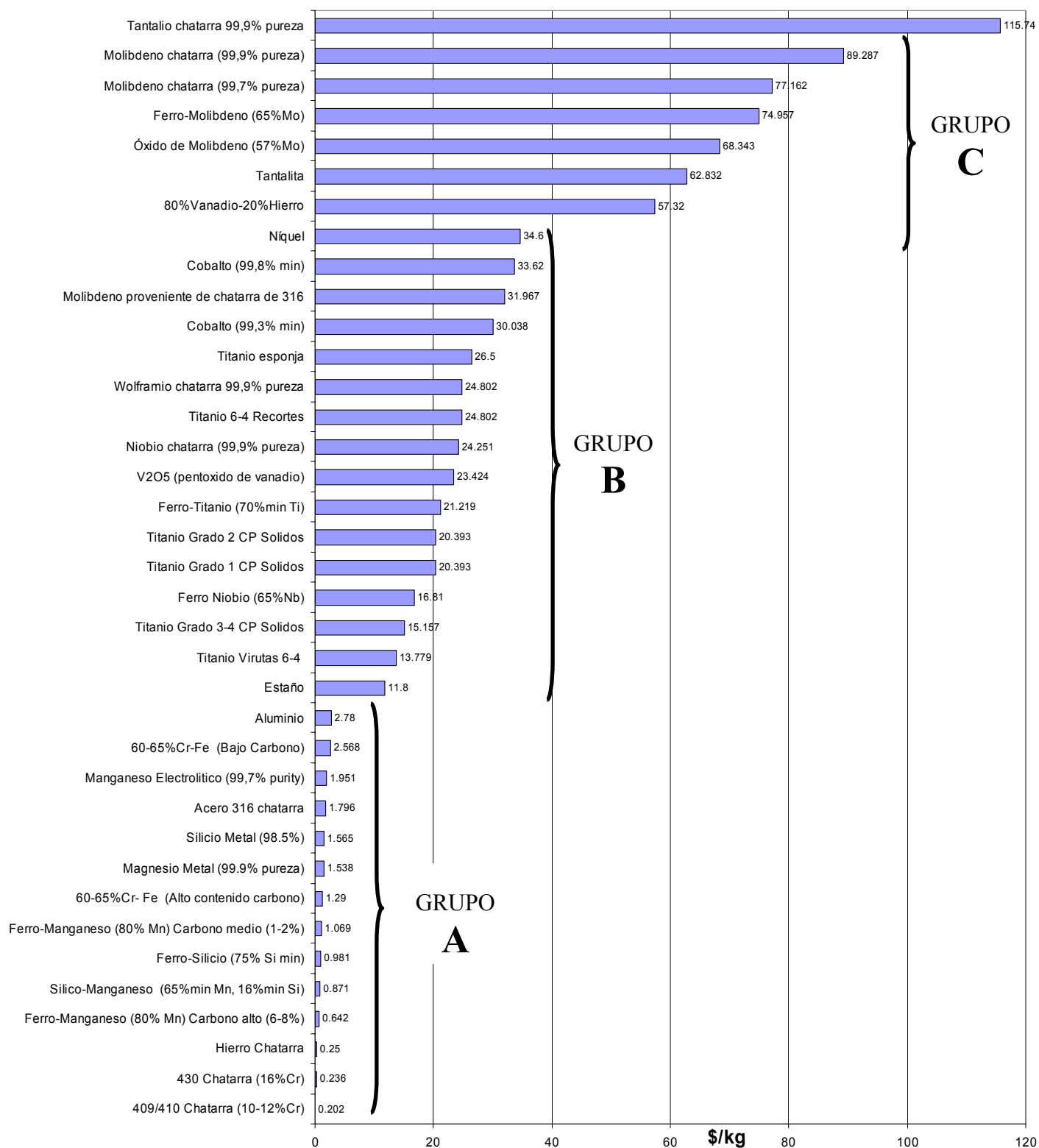


Figura 4.1: Precio (\$/kg) de distintos materiales base obtenidos en distintas bolsas de metales entre Octubre y Noviembre de 2005

En general, los materiales más económicos corresponden a los de base hierro, por lo que habitualmente han sido estudiados y considerados como elementos de aleación de bajo coste en algunos estudios sobre aleaciones de Ti, como se ha descrito en el Capítulo I.

Los aceros inoxidable, a pesar de tener un considerable contenido de Cr, pertenecen al mismo grupo que el Fe debido a las economías de escala. El Cr es un elemento costoso, comúnmente empleado en aleaciones comerciales de Ti como estabilizador de la fase  $\beta$ . La introducción de Cr a través de adiciones de aceros inoxidable puede ser una buena alternativa para diseñar aleaciones de Ti de bajo coste.

El Al es un elemento apto para ser incluido en las aleaciones de bajo coste, muy común en las aleaciones de Ti comerciales, y que proporciona una disminución de densidad a la aleación.

En este estudio se emplea Fe como elemento de aleación principal, y se analiza la influencia de elementos de aleación secundarios como el Cr y el Al.

Una vez seleccionados los elementos de aleación Fe, Al y Cr, es necesario definir la concentración de los mismos. Las propiedades de las aleaciones de Ti están determinadas fundamentalmente por su composición y por su microestructura. La composición determina el volumen de fases  $\alpha$  y  $\beta$  de la aleación tras su tratamiento térmico. Uno de los criterios para seleccionar la composición es que ésta contribuya a minimizar el coste de procesado. En el caso de las técnicas pulvimetalúrgicas, la disminución de la temperatura de sinterización, es un factor que contribuye a reducir el coste de fabricación. Tomando el modelo de referencia de la pulvimetalurgia del acero, se han acotado las temperaturas de sinterización en el entorno de las temperaturas que se emplean para sinterizar los aceros, manteniendo así algunas condiciones de proceso conocidas en la industria.

En trabajos anteriores, otros autores [10] han estudiado la aleación Ti-5Fe obtenida a partir de mezcla de polvos de Ti y Fe, en los que emplearon temperaturas de sinterización de hasta 1250°C durante tiempos de hasta 3h. Observaron que la formación de cuellos de sinterización no se producía hasta alcanzar la temperatura de 950°C. Encontraron que la máxima contracción del material se producía entre 950°C y 1250°C, con una velocidad media de contracción tres veces superior a la del Ti puro. A la velocidad de calentamiento de 5°C/min observaron que el Fe (19 $\mu$ m de tamaño medio de partícula) había difundido totalmente en la microestructura antes de alcanzar la temperatura eutéctica (1085°C).

El aumento del contenido de Fe hasta el 7% en peso debería favorecer la sinterización del material, pudiendo disminuir la temperatura y tiempos de sinterización respecto a las aleaciones Ti-5Fe y permaneciendo aún en regiones donde la formación de intermetálico es muy lenta. En la Figura 4.2 se ha marcado una composición para la cual el material corta la línea de sólidos a 1400°C. Tal composición corresponde al 7%wt de Fe, que es la composición de referencia que se ha tomado para el diseño de las aleaciones. Un referente en aleaciones de Ti de bajo coste es la aleación LCB, que contiene un 5,5% en peso de Fe, sin que se hayan producido problemas de formación de intermetálicos. Por tanto, la selección de un contenido del 7% en peso de Fe aumenta el contenido de Fe respecto a la aleación LCB, siendo todavía una cifra conservadora que queda lejos del eutectoide.

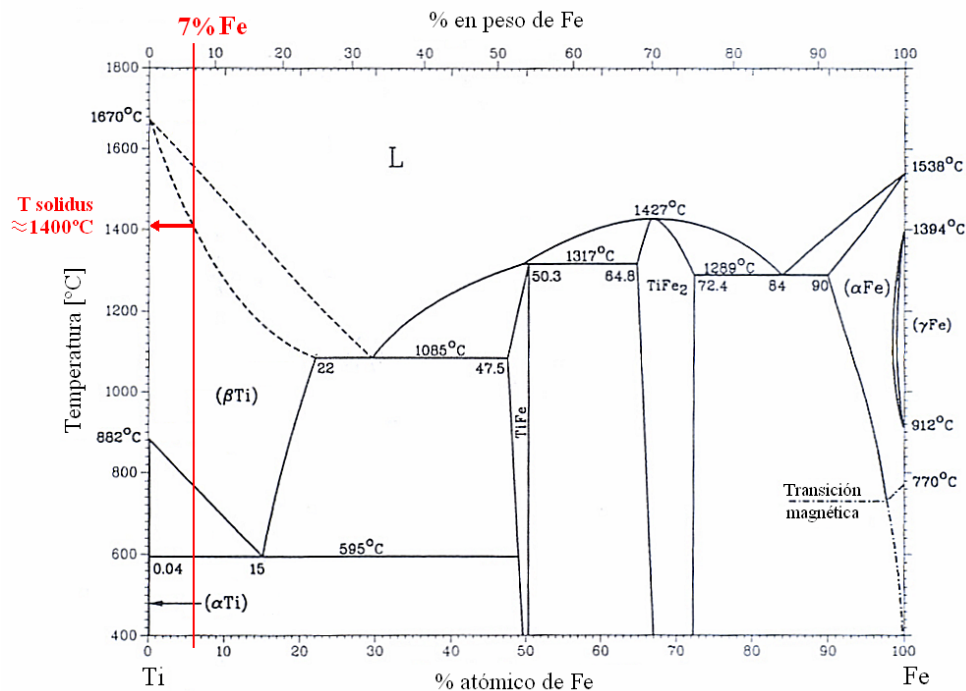


Figura 4.2: Diagrama de fases Ti-Fe

Respecto a las adiciones de Al, éstas producen la estabilización de la fase  $\alpha$ , que aumenta la resistencia a fluencia y a oxidación, debido a la limitada deformabilidad de la estructura HCP y a un coeficiente de auto-difusión de  $\alpha$  menor que el de  $\beta$  en más de dos órdenes de magnitud. También es conocido que su empleo en aleaciones  $\beta$  inhibe la precipitación de fase  $\omega$ , por ejemplo en aleaciones Ti-V, Ti-Mo y Ti-Cr, al igual que lo hace el contenido de O [11]. El efecto de estas adiciones ternarias disminuye por un lado la cantidad de fase  $\omega$ , y por otro, acelera la cinética de nucleación de la fase  $\alpha$ , reduciendo el tiempo de estabilidad de  $\omega$ . Algunos autores [12], han estudiado la influencia de la adición de Al en las propiedades mecánicas de aleaciones Ti-4.3Fe-7.1Cr maduras, observándose que se inhibía la fase  $\omega$  isoterma con adiciones de Al a partir del 4.5%. Como contraprestaciones, la fase  $\alpha$  deteriora la ductilidad y capacidad de deformación de las aleaciones.

Para el diseño de los materiales, se ha seleccionado un contenido del 2% de Al, que es un contenido algo superior al de la aleación LCB (1,5%), y que permite comprobar el efecto de bajos contenidos de Al en las aleaciones. Su introducción se ha enfocado hacia el aporte de resistencia y disminución de densidad.

### 4.1.2 Diseño de los materiales

Se proponen un total de 10 composiciones distintas, que se muestran en la Tabla 4.1. La primera composición corresponde al material base, Ti elemental sin alear, que sirve como referencia para comparar los resultados con las aleaciones desarrolladas. Se proponen además aleaciones Ti-Fe, aleaciones Ti-Fe-Cr-Ni y aleaciones Ti-Al-Fe. Las distintas composiciones se han obtenido a partir de mezclas de Ti con diferentes adiciones de polvos. La caracterización detallada de los mismos se describe en el apartado 4.2 de este capítulo.

**Tabla 4.1: Composiciones estudiadas**

	<b>Composición (%wt)</b>	<b>Composición extendida (%wt)</b>
<b>Material base Ti</b>	Ti	Ti
<b>Aleaciones con Fe</b>	Ti-1Fe	Ti-1Fe
	Ti-3Fe	Ti-3Fe
	Ti-5Fe	Ti-5Fe
	Ti-7Fe	Ti-7Fe
<b>Aleaciones con Inoxidables (Fe, Cr, Ni)</b>	Ti-8%430	Ti-6,46Fe-1,36Cr+0,18[Mn,Si]
	Ti-10%316	Ti-6,53Fe-1,7Cr-1,2Ni+0,56[Mo,Mn,Si]
<b>Aleaciones con Al</b>	Ti-2Al-7Fe	Ti-2Al-7Fe
	Ti-2Al-10%430	Ti-2Al-6,46Fe-1,36Cr+0,18[Mn,Si]
	Ti-2Al-8%316	Ti-2Al-6,53Fe-1,7Cr-1,2Ni+0,56[Mo,Mn,Si]

Los materiales desarrollados se han agrupado en cinco familias de estudio, con el fin de analizar la influencia de distintos parámetros de diseño en el procesado y en las propiedades de las aleaciones. El esquema general de las familias y factores estudiados se muestra en la Tabla 4.2. A lo largo de los resultados, el esquema general presenta algunas variaciones, añadiendo las variables propias de cada etapa de procesado.

En la familia 1 se han agrupado los distintos materiales base Ti, obtenidos a partir de Ti elemental, que ayudarán a estudiar la influencia de su pureza y del tamaño de los polvos en el proceso de fabricación y en las propiedades finales de los materiales. La influencia del polvo base de Ti también se estudiará puntualmente en las demás familias de materiales. Las familias 2 y 3 se han desarrollado con el fin de analizar la influencia del tipo de polvo de Fe, fundamentalmente estudiando la influencia del tamaño de partícula de dos polvos empleados convencionalmente en la industria pulvimetalúrgica, Fe ASC100.29 (grueso) y Fe Carbonilo (fino). En las mismas familias se analiza la influencia de distintos contenidos de Fe en las aleaciones (1, 3, 5 y 7%wt de Fe).

La composición con un 7%Fe es la más interesante desde el punto de vista del diseño de las aleaciones ya que, como se ha explicado anteriormente, se trabaja en un rango en el que la fase  $\beta$  es suficientemente estable y se evitaría la aparición de la fase  $\omega$  durante el procesado de la aleación. Por otra parte, la composición está suficientemente lejos de la composición eutéctica (17%wt Fe) por lo que se trabaja en una zona del diagrama de fases donde la precipitación del intermetálico TiFe es muy lenta. La mayor parte de los materiales estudiados tienen un 7% de Fe en su composición.

Tabla 4.2: Agrupamiento de los materiales en familias según el objeto de estudio. Composiciones en %wt.

<i>Familia</i>		<i>Aleación</i>	<i>Estudio</i>
<b>1</b>	<b>Ti HDH (material base)</b>	Ti HDH 75 $\mu\text{m}$ – Lote 1	<i>Influencia del lote de polvo base</i>
		Ti HDH 75 $\mu\text{m}$ – Lote 2	
		Ti HDH 125 $\mu\text{m}$ – Lote 3	
<b>2</b>	<b>Ti-xFe(ASC100.29)</b>	Ti – 1%Fe (ASC100.29)	<i>Influencia del contenido de hierro en la aleación.</i>
		Ti – 3%Fe (ASC100.29)	
		Ti – 5%Fe (ASC100.29)	
		Ti – 7%Fe (ASC100.29)	
<b>3</b>	<b>Ti-xFe(Carbonilo)</b>	Ti – 1%Fe (Carbonilo)	<i>Influencia del tamaño de polvo de las adiciones.</i>
		Ti – 3%Fe (Carbonilo)	
		Ti – 5%Fe (Carbonilo)	
		Ti – 7%Fe (Carbonilo)	
<b>4</b>	<b>Ti-7Fe</b>	Ti – 7%Fe (ASC100.29)	<i>Influencia del tipo de adición.</i>
		Ti – 7%Fe (Carbonilo)	
		Ti – 7%Fe (Fe-25Ti)	
		Ti – 8%430	
		Ti – 10%316	
<b>5</b>	<b>Ti-2Al-7Fe</b>	Ti – 2Al – 7Fe (ASC100.29)	<i>Influencia de la adición de Inoxidables.</i>
		Ti – 2Al – 7Fe (Carbonilo)	
		Ti – 2Al – 7Fe (Fe-25Ti-Fe50Al)	
		Ti – 2Al – 8%430	
		Ti – 2Al – 10%316	

En las familias 4 y 5 se estudia la influencia del tipo de adición en aleaciones con un 7% de Fe, incluyendo el empleo de Fe elemental, ferroaleaciones y aceros inoxidables. La comparación de estas dos familias de materiales permite además estudiar la influencia de las adiciones de Al en el procesado y propiedades finales de los materiales.

La composición en peso de los aceros inoxidables 430 y 316 se muestra en la Tabla 4.3. Los valores que se presentan corresponden al contenido mínimo del elemento en la composición estándar, excepto el Fe que se ha calculado como el balance. En caso de encontrarse intervalos de composición, se han tomado valores medios para la realización de los cálculos posteriores en las mezclas.

Tabla 4.3: Composición %wt para los aceros estándar 430 y 316L [13]

	<b>Fe*</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Mo</b>
<b>430</b>	80,81	16-18	-	0,12	1,00	1,00	0,04	0,03	-
<b>316</b>	65,40	16-18	10-14	0,03	2,00	1,00	0,045	0,03	2,0-3,0

\* Fe calculado a partir del balance de los elementos, tomando valores medios en los intervalos

Para formular la composición de las aleaciones desarrolladas a partir de aceros inoxidables, el criterio que se ha elegido ha sido mantener la misma relación Fe/Ti que las aleaciones realizadas mediante adición de Fe elemental. En la Tabla 4.4 se muestran los contenidos de Fe y Cr de las aleaciones, así como los contenidos de Fe y Cr con respecto al contenido de Ti de las aleaciones.

Tabla 4.4: Contenidos de Fe y Cr en las aleaciones realizadas mediante adiciones de Fe y aceros 430 y 316.

	%Fe	%(Fe/Ti)	%Cr	%(Cr/Ti)
<b>Ti+7Fe</b>	7	7,5	-	-
<b>Ti+8%430</b>	6,46	7,0	1,36	1,48
<b>Ti+10%316</b>	6,53	7,3	1,7	1,89

En comparación con la aleación comercial de bajo coste LCB (Ti-1.5Al-5.5Fe-6.8Mo), las aleaciones desarrolladas en este estudio prescinden del Mo, y aumentan en torno al 30% el contenido de Fe y Al de la composición. En la Tabla 4.5 se muestran los contenidos equivalentes de Al y Mo calculados para las aleaciones desarrolladas, junto con los equivalentes para algunas aleaciones de referencia. A pesar de la importancia del oxígeno en el cálculo del Al equivalente, no se ha considerado el contenido de O del polvo base con el fin de comparar directamente los elementos de aleación introducidos. La mayoría de las aleaciones desarrolladas se pueden clasificar como  $\beta$ , si bien algunas composiciones con bajo contenido de Fe son del tipo  $\alpha+\beta$ .

Tabla 4.5: Contenidos equivalentes de Al y Mo en las aleaciones desarrolladas y en aleaciones de referencia

	Composición (%wt)	Al equivalente (%)*	Mo equivalente (%)**	Tipo de aleación
<b>Aleaciones con Fe</b>	Ti-1Fe	—	2,5	$\alpha+\beta$
	Ti-3Fe	—	7,5	$\alpha+\beta$
	Ti-5Fe	—	12,5	$\beta$
	Ti-7Fe	—	17,5	$\beta$
<b>Aleaciones con Inoxidables</b>	Ti-8%430	—	17,9	$\beta$
	Ti-10%316	—	20,0	$\beta$
<b>Aleaciones con Al</b>	Ti-2Al-7Fe	2	17,5	$\beta$
	Ti-2Al-8%430	2	17,9	$\beta$
	Ti-2Al-10%316	2	20,0	$\beta$
<b>Aleaciones de referencia</b>	Ti-6Al-4V	6	2,7	$\alpha+\beta$
	TIMETAL ® LCB	1,5	20,5	$\beta$
	TIMETAL ® 62S	6	4,25	$\alpha+\beta$

\*  $[Al]_{eq.} = [Al] + 0,17[Zr] + 0,33[Sn] + 10[O]$

\*\*  $[Mo]_{eq.} = [Mo] + 0,2[Ta] + 0,28[Nb] + 0,4[W] + 0,67[V] + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe]$

### 4.1.3 Ventajas técnicas

Las ventajas descritas a continuación se han clasificado en ventajas aportadas por el diseño de las aleaciones y ventajas aportadas por el empleo de técnicas pulvimetalúrgicas.

#### *Ventajas aportadas por el diseño de las aleaciones*

- **Disminución del coste de la aleación** por el empleo del elemento de aleación Fe, **aprovechando las economías de escala de la industria del acero** mediante la adición de polvos que son producidos comercialmente por la industria pulvimetalúrgica.
- **Pureza de las aleaciones finales** debido a la calidad de las adiciones de polvos comerciales en forma de Fe elemental y aceros inoxidables.

#### *Ventajas aportadas por el empleo de técnicas pulvimetalúrgicas convencionales*

- **Simplicidad para alcanzar las composiciones** finales de las aleaciones mediante mezcla convencional de polvos, **evitando posibles segregaciones** de los elementos de aleación con diferente densidad.
- **Eliminación/minimización de la interacción de los materiales con los soportes de fabricación** (normalmente moldes de colada).
- **Máximo aprovechamiento de la materia prima** por la aplicación de técnicas ‘*near-net-shape*’.
- **Eliminación de etapas de procesado.**
- **Escalabilidad del proceso.**



#### 4.1.4 Estudio preliminar

En un primer estudio inicial se trató de decidir el material base Ti óptimo entre varias alternativas disponibles en el mercado. Se realizaron pruebas de compactación y sinterización de muestras realizadas a partir de distintos materiales de partida:

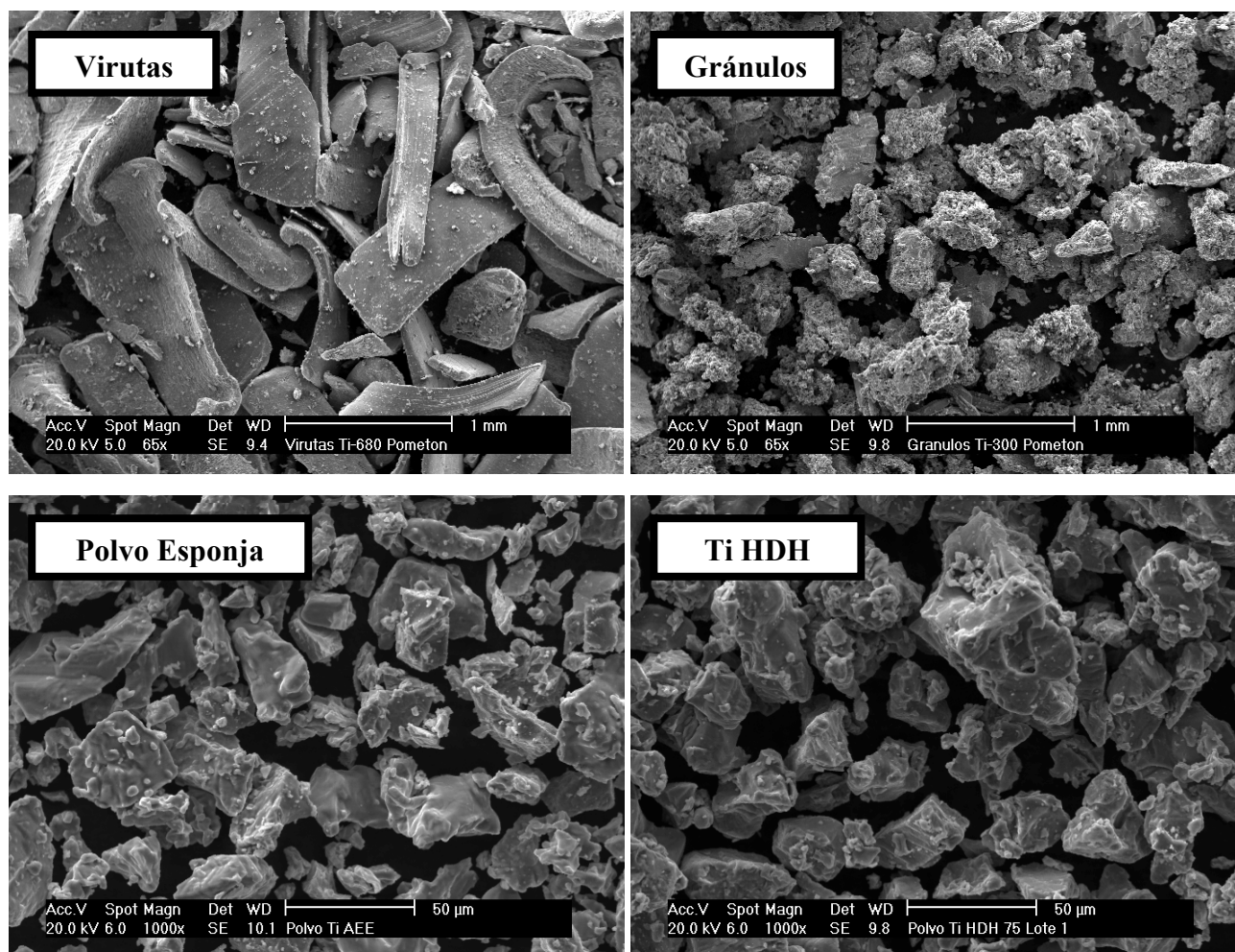
- Polvo Ti esponja (Ti SPG)
- Polvo Ti hidrurado-dehidrurado (Ti HDH)
- Virutas Ti
- Gránulos de Ti

Algunas características de los materiales de partida se muestran en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6: Especificaciones de los materiales de partida en el estudio preliminar**

	<b>Fabricante</b>	<b>Tamaño máximo</b>	<b>Composición</b>
<b>Polvo Ti SPG (Ti-104)</b>	AEE	45 $\mu$ m	99,7% Ti
<b>Polvo Ti HDH</b>	GfE	75 $\mu$ m	>99,6% Ti
<b>Virutas Ti (Ti-680)</b>	Pometon	1250 $\mu$ m	Ti-6Al-4V
<b>Gránulos Ti (Ti 300)</b>	Pometon	600 $\mu$ m	>98% Ti

En la Figura 4.3 se muestran imágenes de los distintos materiales de Ti base considerados inicialmente. Las imágenes se presentan con diferentes aumentos debido a la gran diferencia de tamaño entre los materiales. Las virutas y los gránulos presentan los tamaños más grandes, con dimensiones en el orden del milímetro. Los polvos Ti SPG y Ti HDH presentan tamaños considerablemente menores, con partículas siempre menores a 100 $\mu$ m. Las virutas son de una composición diferente (Ti-6Al-4V), y además tienen una morfología de escama (*'flaky'*), por lo que esta alternativa es muy diferente respecto a los demás materiales. Los gránulos tienen una morfología irregular y una superficie rugosa. Los polvos Ti SPG y Ti HDH poseen una morfología similar, angular en los dos casos, pero con un tamaño de partícula mayor para el polvo Ti HDH. El principal inconveniente que describe la literatura respecto al empleo de polvo esponja es su contenido residual de cloruros, que provoca poros durante la sinterización debido a la formación de gas en el interior de los compactos [14]. Además, esta formación de gas limita la total densificación por procesos como la compactación isostática en caliente (HIP). Por el contrario, el polvo HDH tiene una mayor pureza, y sin contenido de cloruros, por lo que permite alcanzar un 100% de densidad con procesos como el HIP.



**Figura 4.3: Imágenes SEM de los materiales base Ti empleados en las pruebas preliminares.**

Se prensaron uniaxialmente muestras de todos los materiales con medidas aproximadas de 28mm de longitud, 5mm de anchura y 4mm de espesor.

El empleo de virutas metálicas como material de bajo coste ya ha sido estudiado por otros autores para la fabricación de TiAl, a partir de esponja de Ti y virutas recicladas de Al, obteniendo un 85% de ahorro en el coste del material de partida con respecto a polvos de Ti y Al. Los autores procesaron los materiales por molienda mecánica y posteriormete prensaron y sinterizaron mediante *'Spark Plasma Sintering'*, obteniendo materiales con resistencias y deformaciones superiores a las de materiales fabricados a partir de polvo [15].

En el presente trabajo se estudió la viabilidad de compactar virutas de Ti mediante prensado convencional, resultando un procesado inadecuado ya que las piezas mostraron un acabado superficial irregular con poca cohesión entre partículas.

Con el mismo objetivo se planteó la compactación de gránulos de Ti, que compactaron correctamente, sin mostrar delaminación incluso a 700MPa. Las densidades en verde obtenidas en los distintos materiales de partida se muestran en la Figura 4.4.

Aunque los valores de densidad en verde obtenidos en los compactos conformados a partir de gránulos fueron superiores a los de los fabricados a partir de polvos, las superficies presentaban una excesiva rugosidad, debido al gran tamaño de los gránulos. Con el fin de corregir la rugosidad superficial, se realizó una mezcla con un 80% de gránulos, y un 20% de polvo de Ti

SPG. La densidad en verde no varió con la introducción de polvo esponja, sin embargo se observó que la mezcla se segregaba con facilidad.

Los compactos realizados con el polvo Ti SPG alcanzaron valores de densidad en verde excesivamente bajos debido al pequeño tamaño de partícula del polvo, lo que también provocó delaminaciones incluso a bajas presiones de compactación, como se ilustra en la Figura 4.5. A altas presiones de compactación comenzaban a producirse delaminaciones frecuentes en las probetas, por lo que se optó por fijar la presión a 500MPa para prensar todos los materiales.

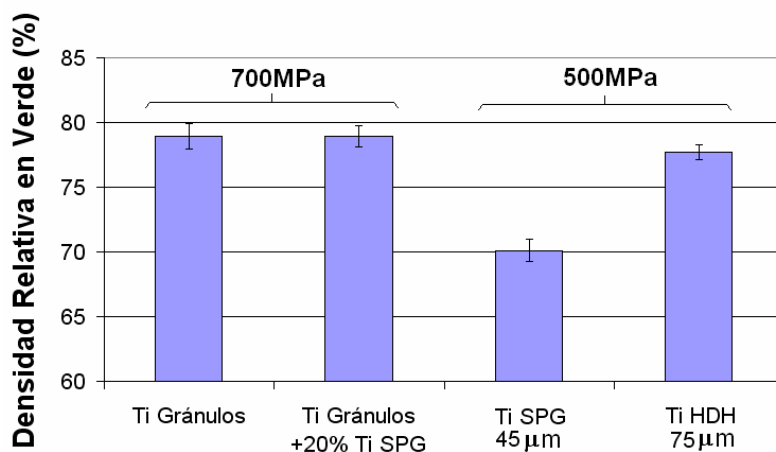


Figura 4.4: Densidad en verde de los distintos materiales prensados

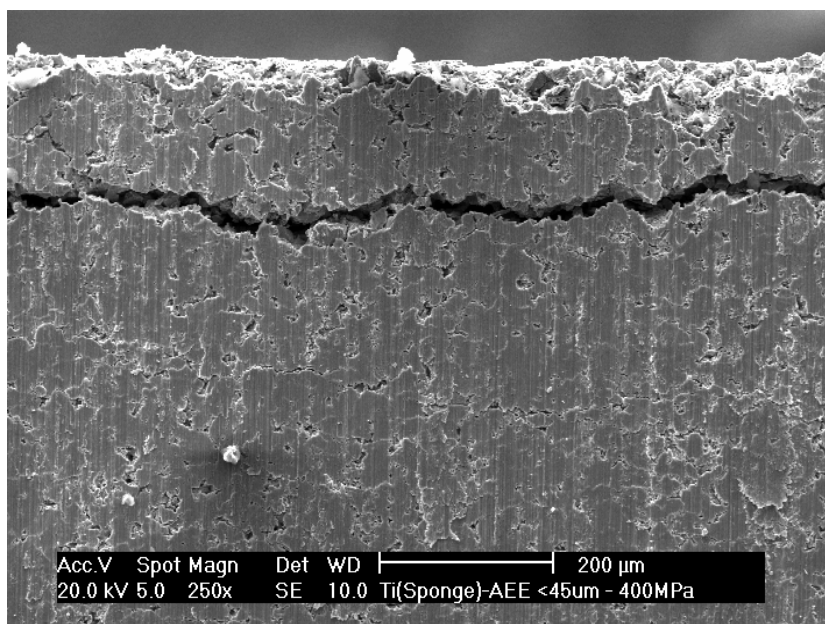


Figura 4.5: Delaminación en una muestra Ti SPG prensada a 400MPa

Se realizaron pruebas de sinterización a 1250°C durante 2 y 4 horas, obteniéndose densidades bajas en los materiales realizados a partir de gránulos, en torno al 88% de la densidad teórica, y no experimentando mayor densificación con el tiempo de sinterización. El material mezclado con un 20% de polvo tuvo una densificación ligeramente superior, hasta el 91% de la densidad teórica con un tiempo de sinterización de 4h. Debido a la escasa mejora en la densidad y a los problemas de segregación que se producían en la mezcla de los gránulos con polvo esponja, se desestimó su empleo.

El empleo de temperaturas de sinterización más elevadas presentó varios inconvenientes: se favorecerían las reacciones indeseadas del Ti con los sustratos de sinterización, y el material sufría un endurecimiento anormal debido, probablemente, a la absorción de impurezas intersticiales. En la Figura 4.6 se muestra la densidad relativa (izquierda) y la dureza (derecha) de los distintos materiales estudiados. Los materiales realizados con polvo Ti SPG alcanzaron los mayores valores de densidad, en torno al 95%, mientras que los de Ti HDH alcanzaron valores máximos en torno al 92%, y los fabricados con gránulos apenas llegaron al 90%. Los valores de dureza aumentaron con la temperatura de sinterización en todos los casos; sin embargo, presentaron valores excesivamente elevados para los materiales fabricados a partir de Ti SPG y gránulos, alcanzando valores HV30 de 400 y 300 respectivamente. Como referencia, los valores de dureza Vickers para el Ti de alta pureza están en torno a los 100 HV, mientras que las variedades comerciales rondan los 120 para un Ti CP-1, y 260 para un Ti CP-4 [16].

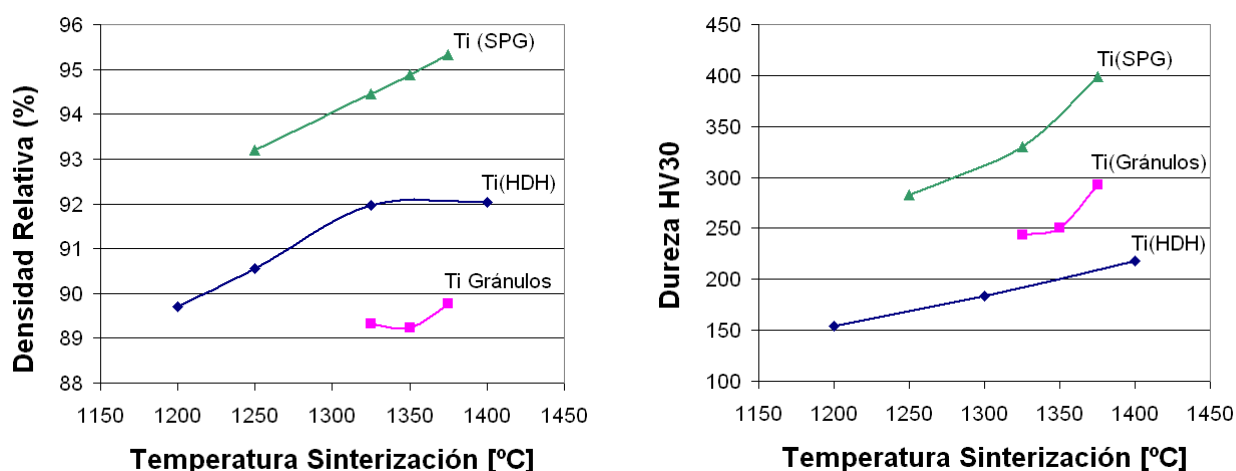
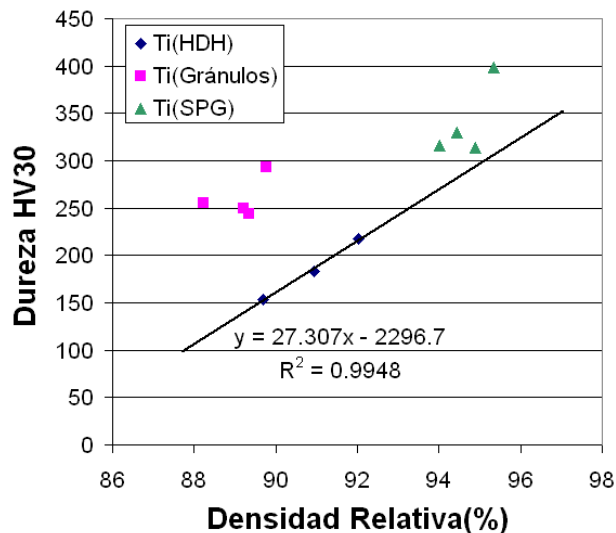


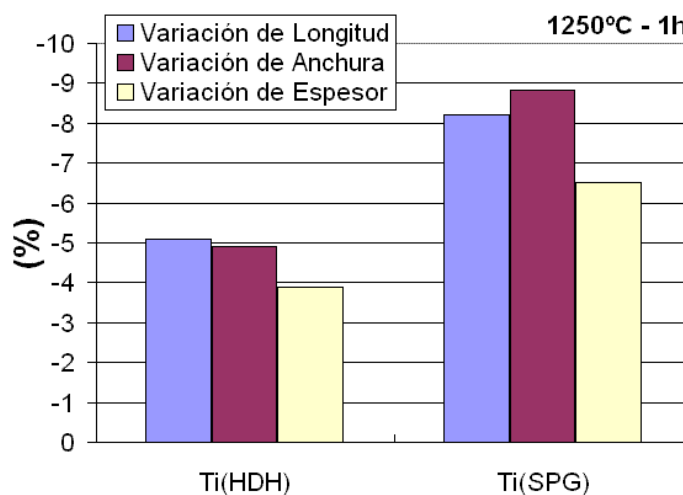
Figura 4.6: Densidad relativa y dureza HV30 de los materiales sinterizados durante 1 hora a distintas temperaturas

Agrupando los materiales sinterizados, y representando una gráfica de dureza frente a densidad, se observa que los grupos de materiales están claramente separados entre sí. Trazando una tendencia para la variación de la dureza de los materiales HDH con la densidad, se observa que tanto la dureza de los materiales Ti SPG como la de los fabricados a partir de gránulos, es superior a la que les correspondería según la tendencia de los materiales Ti HDH. La dureza de los materiales Ti SPG puede ser debida al oxígeno procedente de la elevada superficie específica del polvo, mientras que la dureza de los materiales realizados con gránulos puede ser debida a la baja pureza de partida de los mismos (98%). La excesiva dureza de los materiales realizados con gránulos de Ti, junto con la baja densidad obtenida y la superficie rugosa, hizo que se desestimara este material para su procesado por PM convencional.



**Figura 4.7: Representación de los valores de dureza frente a densidad para los materiales sinterizados entre 1200°C y 1400°C durante 1h**

La baja densidad en verde de las probetas de Ti SPG, junto con las altas densidades del producto sinterizado, provocaron grandes variaciones dimensionales, alcanzando entre el 8% y 9% de contracción en dos de sus dimensiones (ver Figura 4.8). Las variaciones dimensionales experimentadas por el Ti HDH fueron también elevadas, con contracciones en torno al 5%. Tales variaciones dimensionales pueden resultar excesivas para desarrollos *'near-net-shape'* donde se pretenda obtener buenas tolerancias dimensionales. En cualquier caso, las variaciones del Ti HDH fueron menores, lo que le hace más apto para este tipo de desarrollos.



**Figura 4.8: Variación dimensional para los materiales realizado con Ti HDH y Ti SPG sinterizados a 1250°C durante 1h**

A partir de los resultados del estudio preliminar, se decidió seleccionar el polvo Ti HDH como material base en los estudios posteriores. Según la bibliografía, el empleo de polvo HDH es apto para ser procesado por vía pulvimetalúrgica [14, 17, 18], y permite obtener resultados mejorados con respecto al uso de polvos procedentes de finos de esponja, presentando mejores propiedades mecánicas incluso con menores densidades del compacto [19]. Algunos trabajos también han empleado el polvo de Ti HDH para el desarrollo de aleaciones de bajo coste [10]. No obstante, la selección de polvo esponja de mayor tamaño de partícula puede ser una alternativa que proporcione buenos resultados de compresibilidad, a la vez que presenta una mayor pureza con respecto a polvo de menor tamaño de partícula.

## 4.2 Caracterización de los polvos

La caracterización de los polvos de partida es un estudio especialmente importante en el contexto de este trabajo. Debido a la falta de estándares y especificaciones en la industria pulvimetalúrgica del Ti, es necesario realizar una descripción de los materiales de partida junto con sus características más relevantes.

En los siguientes apartados se han incluido las especificaciones proporcionadas por los fabricantes de los polvos, y se han caracterizado independientemente, ampliando en algunos casos la información suministrada, y homogeneizándola en todos los casos.

### 4.2.1 Especificaciones de los polvos base

En la Tabla 4.7 se muestra una relación de los polvos empleados para fabricar los materiales desarrollados. Algunas de las adiciones empleadas en este trabajo, son muy comunes en la industria pulvimetalúrgica del acero, mostrándose en la tabla como materiales ‘PM’.

**Tabla 4.7: Polvos base y adiciones de elementos de aleación**

	<b>Designación</b>	<b>Descripción del polvo</b>	<b>Tamaño D<sub>90</sub> [μm]</b>
<b>Material base Ti elemental</b>	Ti – Lote 1	contenido bajo de N	88
	Ti – Lote 2	contenido alto de N	77
	Ti – Lote 3	contenido alto de N	166
<b>Adiciones de Fe</b>	ASC100.29	Fe elemental, PM	169
	Carbonilo	Fe elemental, PM	14
	Fe-25Ti	Ferroaleación	46
<b>Adiciones de aceros inoxidables</b>	430	Acero PM	149
	316	Acero PM	168
<b>Adiciones de Al</b>	Fe-50Al	Ferroaleación	53
	Al	Al elemental	111

La descripción de cada polvo en base a las especificaciones proporcionadas por los fabricantes, se muestra a continuación.

### 4.2.1.1 Ti HDH

Se han empleado tres lotes de polvo de Ti HDH, los cuales se han utilizado en distintos apartados a lo largo del estudio. El proveedor fue ‘GfE Metalle und Materialien GmbH’ (Alemania), que proporcionó las especificaciones que se muestran en la Tabla 4.8. Se han empleado dos tamaños distintos de polvo: 75µm y 125µm. Del polvo de 75µm existen dos variedades, que corresponden a dos partidas distintas del fabricante, comercializadas bajo la misma especificación de tamaño y pureza (99,6%) – Lote 1 y Lote 2.

**Tabla 4.8: Especificaciones del fabricante para los polvos de Ti HDH empleados en el estudio**

	TAMIZ	Análisis del Tamaño de Partícula			Composición (%wt)					
<i>Polvo</i>	Tamaño Máx [µm]	D <sub>10</sub> [µm]	D <sub>50</sub> [µm]	D <sub>90</sub> [µm]	Ti	Fe	O	N	C	H
<b>Ti – Lote 1</b>	75	24,2	50,2	98,3	>99,6	0,027	0,310	0,008	0,007	0,005
<b>Ti – Lote 2</b>	75	22,0	44,7	83,1	>99,6	0,032	0,370	0,045	0,011	0,011
<b>Ti – Lote 3</b>	125	72,8	105,5	160,9	>99,6	0,039	0,280	0,044	0,008	0,009

Como se verá durante el estudio, la especificación de la pureza total (99,6%) no es suficiente para garantizar ni definir la calidad del polvo. La diferencia en el contenido de N de ambos lotes ha tenido una notable influencia en el procesado y propiedades de los materiales sinterizados.

### 4.2.1.2 Fe ASC100.29

El polvo ASC100.29 es un polvo de Fe comúnmente empleado para la fabricación de componentes pulvimetalúrgicos mediante prensado y sinterización. El polvo es fabricado por Höganäs (Suecia), mediante atomización en agua, y está especialmente desarrollado para alcanzar una elevada compresibilidad. La distribución de tamaño de partícula se muestra en la Tabla 4.9, mostrándose que aproximadamente un 70% del polvo se encuentra entre 45 y 150µm, con un tamaño de partícula máximo que ronda las 150µm.

**Tabla 4.9: Distribución de tamaño de partícula del polvo Fe ASC100.29 según las especificaciones del fabricante**

Tamaño [µm]		
-45	+150	+212
23%	8%	0%

Algunas características del polvo se muestran en la Tabla 4.10.

**Tabla 4.10: Características del polvo Fe ASC100.29 según el fabricante**

% C	<0,01
% O	0,08
% Pérdida de masa en calentamiento con H <sub>2</sub>	0,08
Densidad aparente	2,98 g/cm <sup>3</sup>
Velocidad de flujo	24 s/50g

### 4.2.1.3 Fe Carbonilo

El polvo de Fe carbonilo fue facilitado por el proveedor Ecka Granules Metallurgical (Alemania). El nombre comercial del polvo es Carbonyl-Eisenpulver Grade BK (*‘Reduced, Coarse’*). Este polvo es una variedad de Fe cuyos usos pulvimetalúrgicos normalmente son el moldeo por inyección de polvo y la fabricación de material de herramientas con diamante. Es un polvo de pequeño tamaño, con morfología esférica, y con una pureza superior al 99,5% (ver Tabla 4.11). Otras características especificadas por el fabricante se encuentran en la Tabla 4.12.

**Tabla 4.11: Tamaño y composición para el Fe carbonilo según especificaciones del fabricante**

Tamaño [μm]			Composición										
			%wt				ppm (máx)						
D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	Fe	C	O	N	S	Si	Ni	Cr	Mo	Al	Ti
< 4,5	< 9	12-25	>99,5	0,02-0,10	<0,3	<0,02	50	40	100	100	100	20	20

**Tabla 4.12: Características del polvo Fe carbonilo según el fabricante**

<b>Pérdida de peso tras calentamiento en H<sub>2</sub></b>	<0,5%
<b>Densidad aparente</b>	>2,0 g/cm <sup>3</sup>
<b>Densidad real</b>	>7,5g/cm <sup>3</sup>

### 4.2.1.4 Ferroaleaciones Fe-25Ti y Fe-50Al

Las ferroaleaciones empleadas en este estudio fueron fabricadas por London & Scandinavian Metallurgical Co. Limited (LSM, Reino Unido). El tamaño y composición de los polvos se muestra en la Tabla 4.13. Ambos polvos tienen un tamaño inferior a 45 $\mu\text{m}$ . El contenido de impurezas del polvo Fe-25Ti es elevado, en torno al 8,55%, mientras que el contenido de impurezas para el polvo Fe-50Al es inferior al 0,19%. Debido a la escasa oferta de ferroaleaciones industriales en forma de polvo, se decidió trabajar con el polvo Fe-25Ti para la realización del estudio pese a su baja pureza. De esta manera, el trabajo permite evaluar el efecto de las impurezas en materiales pulvimetalúrgicos.

**Tabla 4.13: Especificaciones del fabricante para las ferroaleaciones Fe-25Ti y Fe-50Al**

	Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]		Composición (%wt)								
	-45	+45	Al	C	P	S	Si	Mn	Ti	V	Fe
<b>Fe-25Ti</b>	99,8%	0,2%	6	0,10	0,01	0,01	0,97	-	24,57	1,46	Bal
<b>Fe-50Al</b>	99,8%	0,1%	50,56	0,04	0,01	0,01	<0,05	0,08	-	-	Bal



#### 4.2.1.5 Aceros inoxidables 430 y 316

El acero inoxidable ferrítico AISI 430LHC, es un polvo fabricado mediante atomización en agua por la empresa ColdStream (actualmente propiedad de Höganäs). El polvo AISI 316LHC es un polvo de acero inoxidable austenítico, fabricado por Höganäs (Suecia) mediante atomización en agua. Ambos polvos se emplean en la industria pulvimetalúrgica convencional para la fabricación de engranajes, levas y otros componentes que requieran una cierta resistencia a corrosión.

En la Tabla 4.14 se muestran las especificaciones proporcionadas por los fabricantes.

**Tabla 4.14: Especificaciones de los polvos de aceros inoxidables 430 y 316 según los fabricantes**

Acero inoxidable	Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]			Composición (%wt )							
	-45	+105	-150	C	Ni	Cr	Si	O	N	Mn	Fe
AISI 430LHC	-	-	99,8%	0,018	-	16,85	1,15	-	-	0,18	bal
AISI 316LHC	36%	0,9%	-	0,02	12,7	19	0,8	0,22	0,05	-	bal

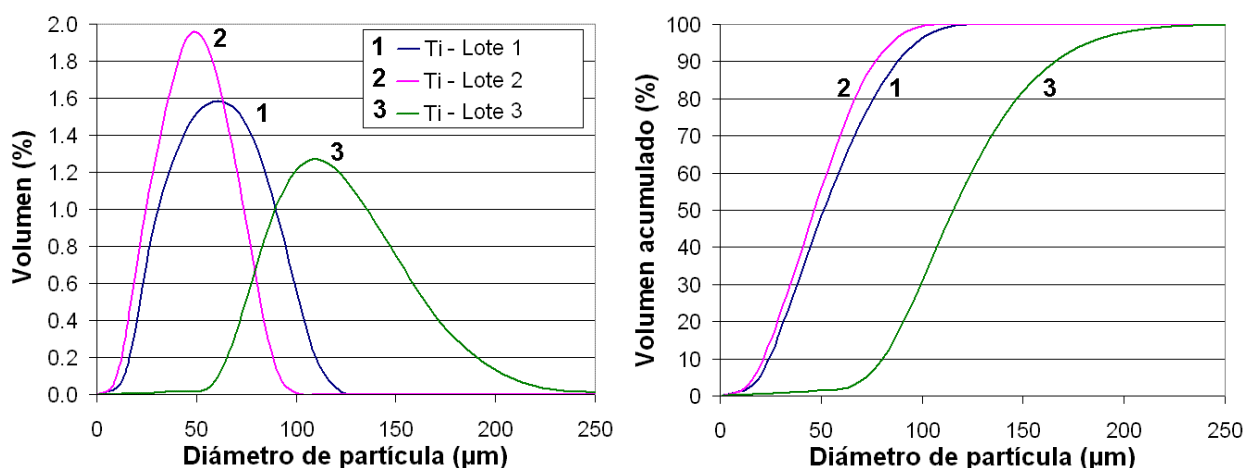
#### 4.2.1.6 Aluminio elemental Al 54NS

El polvo de Al empleado en el estudio fue proporcionado por Sulzer-Metco (Alemania), que comercializa el producto bajo el nombre Al 54NS. El polvo es esférico, atomizado en gas, con una pureza del 99%, y con un tamaño comprendido entre 45 $\mu\text{m}$  y 90 $\mu\text{m}$ . El polvo se emplea habitualmente para reparar componentes de Al y Mg mediante spray térmico.

## 4.2.2 Caracterización de los polvos base

### 4.2.2.1 Polvos Ti

Las distribuciones de tamaño de partícula y las distribuciones acumuladas medidas en los polvos base se muestran en la Figura 4.9. Se aprecia que los lotes de polvo 1 y 2 presentan una distribución de tamaño similar, más ancha y ligeramente mayor para el lote 1. El polvo Ti – Lote 3 presenta una distribución notablemente más ancha y centrada en tamaños de partícula mayores.



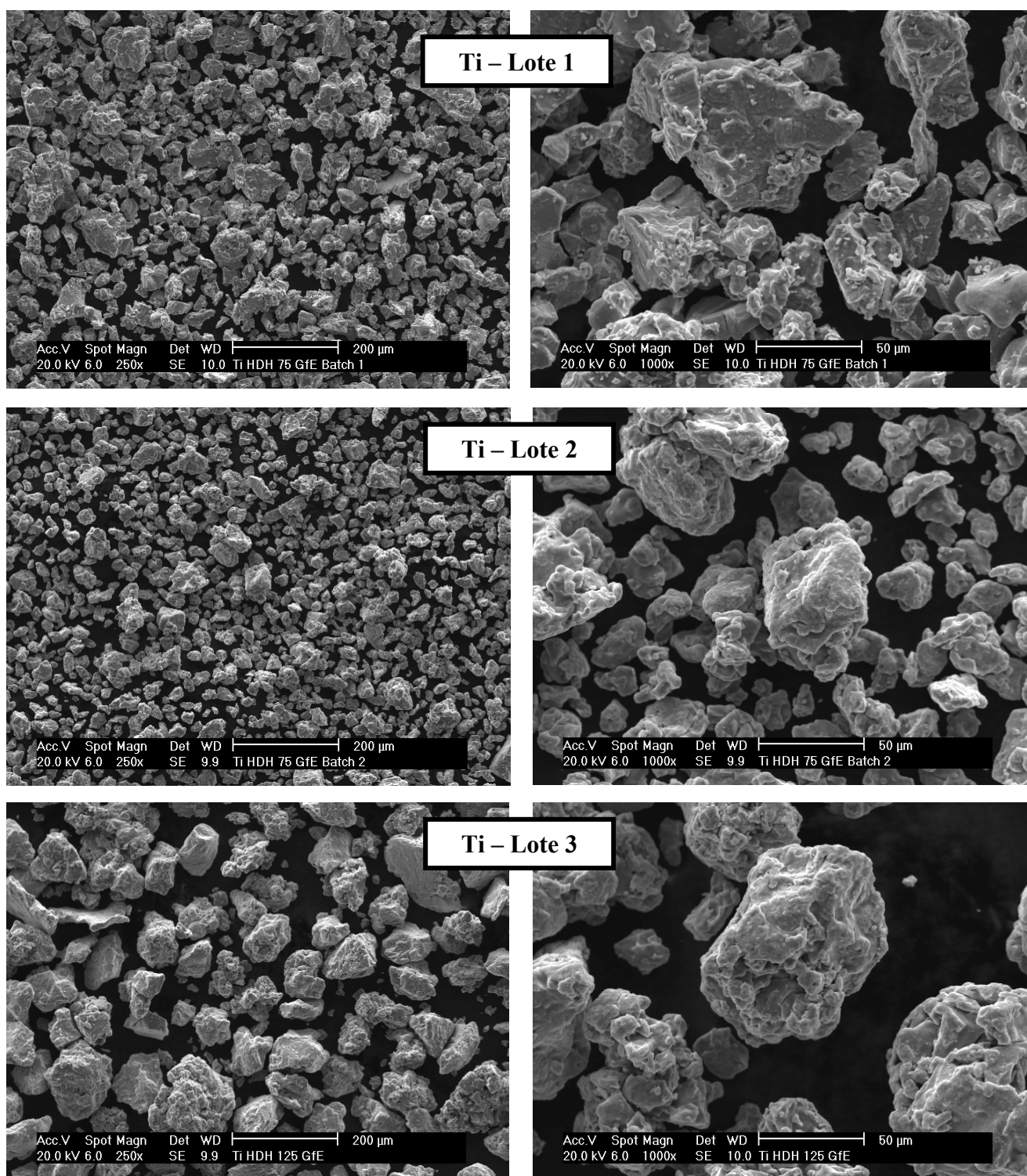
**Figura 4.9:** Distribuciones de tamaño de partícula para los tres polvos base Ti HDH empleados.  
Izquierda: distribuciones de tamaño de partícula, Derecha: distribuciones acumuladas

Los parámetros típicos de las distribuciones de tamaño se muestran en la Tabla 4.15. Se aprecia que la medida por difracción láser de los diámetros de los polvos proporciona valores algo superiores a los diámetros máximos obtenidos a partir de los tamices empleados por el fabricante ( $75\mu\text{m}$  y  $125\mu\text{m}$ ). Esta diferencia es debida a las diferentes técnicas de medida empleadas y a la morfología irregular de las partículas.

**Tabla 4.15:** Parámetros de las distribuciones de tamaño de partícula de los polvos base Ti HDH

	Media [ $\mu\text{m}$ ]	D <sub>10</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	D <sub>50</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	D <sub>90</sub> [ $\mu\text{m}$ ]
<b>Ti – Lote 1</b>	54	24	51	88
<b>Ti – Lote 2</b>	48	21	47	77
<b>Ti – Lote 3</b>	119	80	115	166

En la Figura 4.10 se presentan las imágenes de los tres polvos de Ti HDH empleados en el estudio. En las figuras situadas a la izquierda, se muestran vistas generales de los polvos, donde se observa que los lotes 1 y 2 tienen tamaños similares, ligeramente inferior en el lote 2, mientras que el polvo Ti – Lote 3 presenta claramente un mayor tamaño. En las figuras de la derecha se muestran las partículas de polvo con mayor detalle, donde se aprecia que el polvo del lote 1 tiene una morfología más angular que los polvos de los lotes 2 y 3, ambos con una morfología irregular, de formas más redondeadas.



**Figura 4.10: Imágenes de los tres polvos de Ti HDH empleados.**  
**Izquierda: vistas generales de los polvos, Derecha: detalle de las partículas de polvo**

En la Tabla 4.16 se muestran algunas características medidas en los polvos. El ensayo de velocidad de flujo mostró una gran diferencia en la movilidad de los tres polvos. El polvo Ti - Lote 1 no fluyó libremente por el embudo Hall (diámetro  $\phi=2,54\text{mm}$ ), y sólo forzando el flujo con una varilla normalizada, se conseguía que fluyera en el embudo Carney ( $\phi=5,08\text{mm}$ ). Por el contrario, los polvos Ti - Lote 2 y Ti- Lote 3 fluyeron libremente por el embudo Hall. La diferencia en la movilidad de los polvos puede estar asociada a la diferente morfología de los mismos, ya que el polvo con morfología angular, al presentar una gran cantidad de superficies

planas, tiene más dificultad para fluir. Por otra parte, la densidad aparente del lote 1 también es menor que las de los lotes 2 y 3, confirmando el comportamiento descrito por algunos autores [20], que han observado una mayor densidad aparente y mayor capacidad para fluir, en polvos de Ti en los que se ha modificado intencionadamente la morfología para hacerla más esférica.

**Tabla 4.16: Densidad aparente y velocidad de flujo de los polvos base Ti HDH**

	Densidad del polvo [g/cm <sup>3</sup> ]	Fluye embudo Hall	Fluye embudo Carney	Densidad Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidad Aparente relativa (%)	Velocidad de Flujo [s/50g]
<b>Ti – Lote 1</b>	4,518±0,003	No	Sí, con varilla	1,344±0,004	29,75±0,09	No fluye libremente
<b>Ti – Lote 2</b>	4,521±0,003	Sí	-	1,589±0,004	35,18±0,09	56,0±0,5
<b>Ti – Lote 3</b>	4,513±0,002	Sí	-	1,765±0,004	39,06±0,09	41,0±0,5

El análisis químico de la Tabla 4.17 muestra que el contenido de oxígeno es muy parecido en los polvos de los lotes 1 y 2, mientras que es ligeramente inferior en el lote 3. Sin embargo, existe una gran variación en el contenido de N de los polvos, con una diferencia de un orden de magnitud. En este caso, el polvo Ti - Lote 1 tiene el menor contenido entre los tres polvos, con un 0,008% de N. El contenido de H también es superior en los lotes 2 y 3, duplicando en el lote 2 el contenido de H del lote 1. Los contenidos de C y S son bajos en todos los casos. En la Figura 4.11 se han representado los porcentajes en peso de O, N y el contenido en ppm de H de los tres polvos. Se puede observar que el polvo Ti – Lote 2 tiene el mayor contenido de impurezas en los elementos medidos. Aunque el proveedor de los polvos Ti comercializa ambos bajo las mismas especificaciones, los análisis muestran que la calidad del lote 2 es inferior a la del lote 1. Además, los contenidos de N medidos son muy superiores a los especificados por el fabricante. Esto puede indicar una baja reproducibilidad del proceso de fabricación del polvo, muestra del estado incipiente de la industria pulvimetalúrgica del Ti.

**Tabla 4.17: Análisis químico de los polvos base Ti HDH**

	%wt O	%wt N	%wt C	%wt S	ppm H
<b>Ti – Lote 1</b>	0,319 ± 0,003	0,008±0,001	0,009±0,001	0,007±0,001	57±2
<b>Ti – Lote 2</b>	0,343 ± 0,002	0,098±0,004	0,013±0,002	0,006±0,001	106±2
<b>Ti – Lote 3</b>	0,250 ± 0,006	0,069±0,004	0,013±0,001	0,005±0,001	74±2

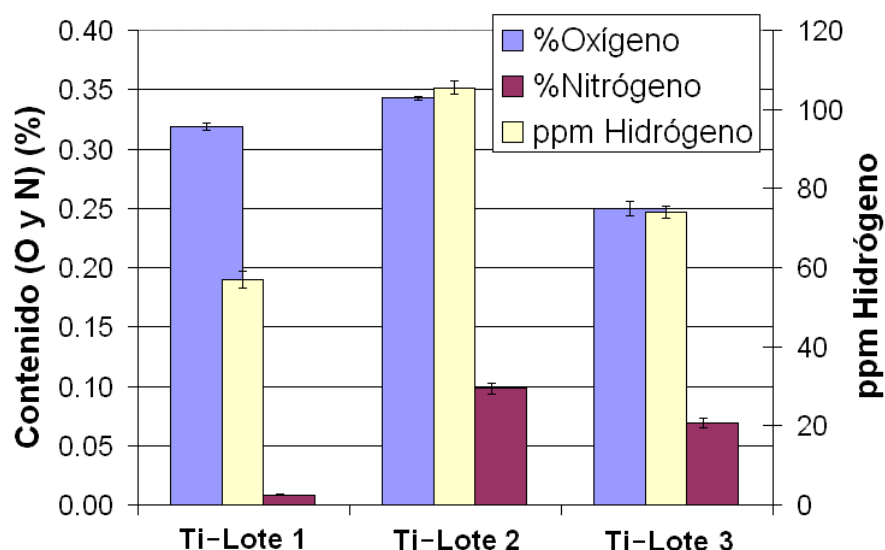


Figura 4.11: Contenido en %wt de O, N y ppm de H de los polvos base de Ti HDH

Un dato interesante que conviene resaltar es que los contenidos de oxígeno y nitrógeno de los polvos de Ti aumentan con el tiempo de exposición en atmósfera de aire. El proveedor suministró los polvos bajo atmósfera de Ar, protección que se pierde una vez se abre el contenedor de polvo para su procesado. La Figura 4.12 muestra el contenido de oxígeno en polvos almacenados, tras un año de exposición en atmósfera de aire. Este dato indica la conveniencia de regenerar la atmósfera protectora de los envases de polvo una vez abiertos.

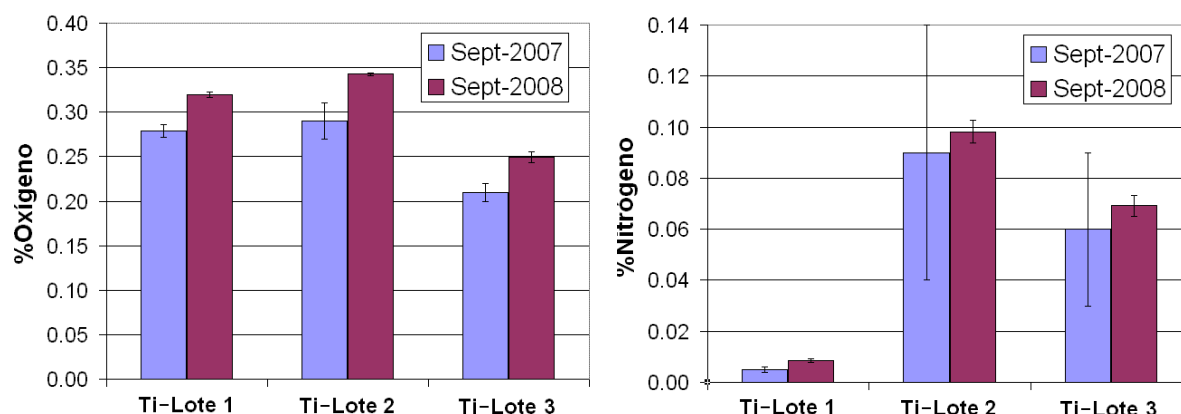


Figura 4.12: Contenidos %wt de O y N medidos en los polvos de Ti HDH tras un intervalo de tiempo de 1 año de almacenaje

Se han medido otras características en los polvos como la microdureza y la superficie específica, mostradas en la Tabla 4.18. Los mayores valores de microdureza corresponden al lote 2, seguidos del lote 3 y del lote 1. La dureza está relacionada con el contenido de elementos intersticiales, que endurecen el material por solución sólida, principalmente con el contenido de N. Aunque el contenido total de intersticiales es similar en los lotes 1 y 3, el N es el elemento que mayor efecto endurecedor provoca en el Ti, ya que penetra por difusión en el interior de las partículas endureciéndolas por solución sólida, mientras que el oxígeno se sitúa en forma de óxidos el exterior de las mismas, pasivando su superficie [5, 8].

La superficie específica de los polvos de los lotes 1 y 2 es similar, mientras que el lote 3 presenta una menor superficie específica, debido al mayor tamaño de sus partículas. El mayor contenido de O de los lotes 1 y 2 con respecto al lote 3 es coherente con una mayor superficie específica de los primeros.

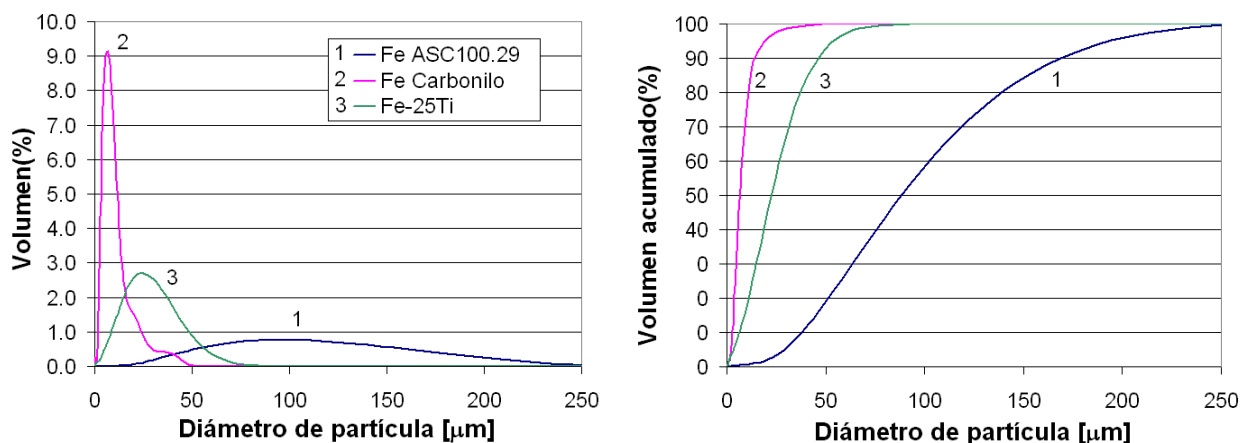
**Tabla 4.18: Otros datos medidos en los polvos base Ti HDH**

	Microdureza HV <sub>0.01</sub>	Superficie específica	
		[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ]
<b>Ti – Lote 1</b>	127 ±24	0,09	0,41
<b>Ti – Lote 2</b>	167 ±32	0,1	0,45
<b>Ti – Lote 3</b>	159 ±20	0,05	0,23

#### 4.2.2.2 Adiciones de Fe

Para las adiciones de Fe se han considerado los polvos Fe ASC100.29, Fe carbonilo, y la ferroaleación Fe-25Ti. La ferroaleación Fe-50Al se contempla en el apartado de adiciones de Al (4.2.2.4).

Las distribuciones de tamaño de partícula y las distribuciones acumuladas de los polvos de Fe se muestran en la Figura 4.13. Se observa que los tres polvos presentan distribuciones que cubren rangos de tamaño totalmente diferentes. En la Tabla 4.19 se muestran los parámetros extraídos de las distribuciones. El polvo de Fe ASC100.29 cubre el intervalo más amplio de tamaños, con un 80% del polvo entre 38μm y 169μm. El polvo de ferroaleación cubre un intervalo mucho más estrecho y centrado en tamaños de partícula menores, con un 80% del polvo comprendido entre 6μm y 46μm. El polvo Fe carbonilo cubre el rango de tamaños más pequeños, con un 80% del polvo comprendido entre 3μm y 14μm.



**Figura 4.13: Distribuciones de tamaño de partícula para las adiciones de Fe empleadas**  
Izquierda: distribuciones de tamaño de partícula, Derecha: distribuciones acumuladas

Tabla 4.19: Parámetros de la distribución de tamaño de partícula de las adiciones de Fe

	Media [ $\mu\text{m}$ ]	D <sub>10</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	D <sub>50</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	D <sub>90</sub> [ $\mu\text{m}$ ]
<b>Fe ASC100.29</b>	97	38	88	169
<b>Fe Carbonilo</b>	8	3	7	14
<b>Fe-25Ti</b>	25	6	22	46

La morfología de las adiciones de Fe es diferente en los tres casos. En la Figura 4.14 se muestran las imágenes de los polvos, presentadas con distinta magnificación debido a su gran diferencia de tamaño. Las partículas de Fe ASC100.29 presentan una morfología claramente irregular y con superficies rugosas. El polvo de Fe carbonilo tiene una morfología con una alta esfericidad, presentando puntualmente algunos aglomerados irregulares de partículas. La ferroaleación Fe-25Ti presenta una morfología angular, con gran cantidad de superficies planas, propia de materiales que presentan rotura frágil.

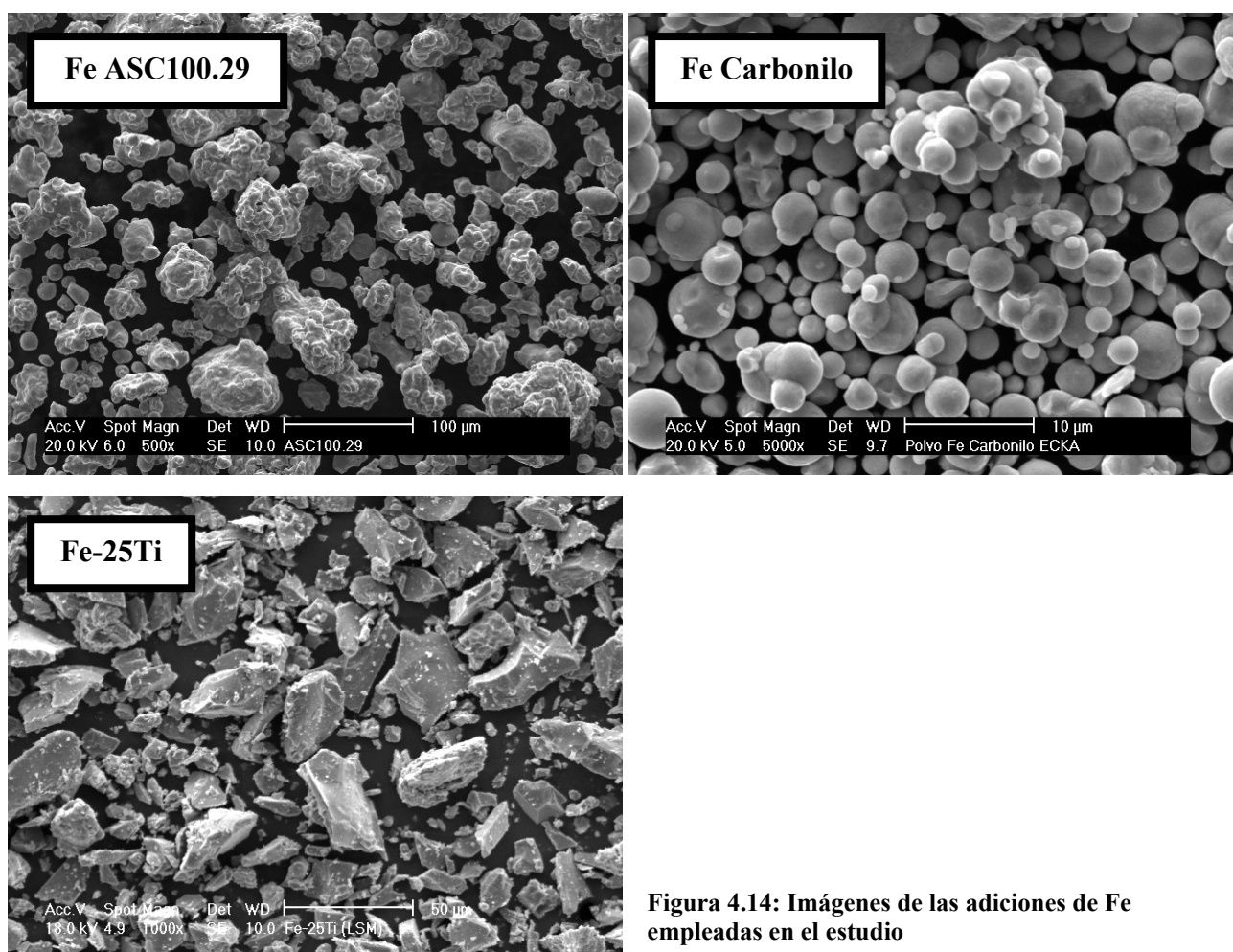


Figura 4.14: Imágenes de las adiciones de Fe empleadas en el estudio

Los valores de densidad aparente y velocidad de flujo de los polvos se muestran en la Tabla 4.20. El único polvo que fluye libremente es el Fe ASC100.29, debido a su gran tamaño de partícula y a su morfología irregular. El polvo Fe carbonilo no fluye libremente debido a su pequeño tamaño. La ferroaleación Fe-25Ti tampoco fluye debido al pequeño tamaño de partícula y a su morfología angular. La densidad aparente de los polvos es similar para el Fe ASC100.29 y el Fe Carbonilo, y algo más baja para la ferroaleación.

Tabla 4.20: Densidad aparente y velocidad de flujo de las adiciones de Fe

	Densidad del polvo [g/cm <sup>3</sup> ]	Fluye Embudo Hall	Fluye Embudo Carney	Densidad Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidad Aparente Relativa (%)	Velocidad de Flujo [s/50g]
<b>Fe ASC100.29</b>	7,851±0,004	Sí	-	3,032±0,006	38,57±0,08	23,0±0,5
<b>Fe Carbonilo</b>	7,864±0,005	No	Forzado varilla	3,28±0,02	41,7±0,3	No fluye
<b>Fe-25Ti</b>	6,232±0,004	No	Forzado varilla	1,894±0,004	30,39±0,06	No fluye

La superficie específica medida en los polvos se muestra en la Tabla 4.21. El mayor tamaño del polvo Fe ASC100.29 hace que tenga una superficie específica un orden de magnitud por debajo de las adiciones de Fe carbonilo y ferroaleación Fe-25Ti. Aunque las partículas de polvo de Fe carbonilo tienen un tamaño menor que las de ferroaleación, el Fe carbonilo tiene una menor superficie específica debido a su morfología esférica, que hace que la superficie del polvo sea mínima.

Tabla 4.21: Superficie específica de las adiciones de Fe

	Superficie específica	
	[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ]
<b>Fe ASC100.29</b>	0,02	0,16
<b>Fe Carbonilo</b>	0,2	1,57
<b>Fe-25Ti</b>	0,3	1,87

El análisis químico de O, N, C y S se muestra en la Tabla 4.22. El polvo de Fe ASC100.29 presenta el menor contenido de impurezas entre los tres polvos. El polvo de Fe carbonilo tiene mayor contenido de O que el polvo Fe ASC100.29, debido a su mayor superficie específica y, por tanto, mayor proporción de óxido superficial. El polvo de Fe Carbonilo también presenta mayor contenido de carbono que el Fe ASC100.29, en este caso derivado del proceso de fabricación. El polvo de ferroaleación Fe-25Ti presenta los contenidos más altos de impurezas, especialmente O, N y C.

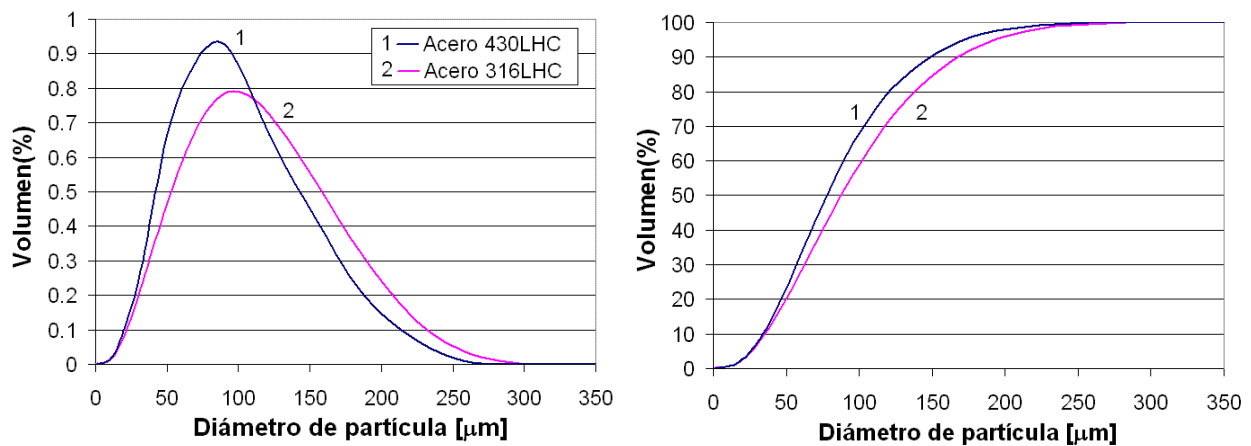
Tabla 4.22: Análisis químico de las adiciones de Fe

	%wt O	%wt N	%wt C	%wt S
<b>Fe ASC100.29</b>	0,094±0,002	0,0034±0,0005	0,0062±0,0008	0,0118±0,0007
<b>Fe Carbonilo</b>	0,244±0,002	0,007±0,005	0,0579±0,0003	0,0002±0,0002
<b>Fe-25Ti</b>	1,91±0,02	0,50±0,01	0,2158±0,0008	0,007±0,004



### 4.2.2.3 Aceros inoxidables 430 y 316

Las distribuciones de tamaño de partícula y las distribuciones acumuladas de los polvos de acero inoxidable 430 y 316 se muestran en la Figura 4.15. Se aprecia similitud entre ambas distribuciones debido a que los polvos están diseñados para ser empleados en la industria pulvimetalúrgica convencional. Al igual que el Fe ASC100.29, los polvos de acero 430 y 316, están desarrollados con un tamaño óptimo para ser procesados mediante prensado y sinterización. Los parámetros característicos de las distribuciones se muestran en la Tabla 4.23. Comparando estos valores con los valores característicos para el Fe ASC100.29 (ver Tabla 4.19), se confirma la similitud de tamaño entre los tres polvos.



**Figura 4.15:** Distribuciones de tamaño de partícula para las adiciones de aceros inoxidables empleadas  
Izquierda: distribuciones de tamaño de partícula, Derecha: distribuciones acumuladas

**Tabla 4.23:** Parámetros de la distribución de tamaño de partícula de las adiciones de acero inoxidable

	Media [μm]	D <sub>10</sub> [μm]	D <sub>50</sub> [μm]	D <sub>90</sub> [μm]
<b>Acero 430</b>	85	34	78	149
<b>Acero 316</b>	96	36	88	168

Las imágenes de los polvos de acero 430 y 316 se muestran en la Figura 4.16. Ambos polvos presentan una morfología irregular, típica de polvos atomizados en agua.

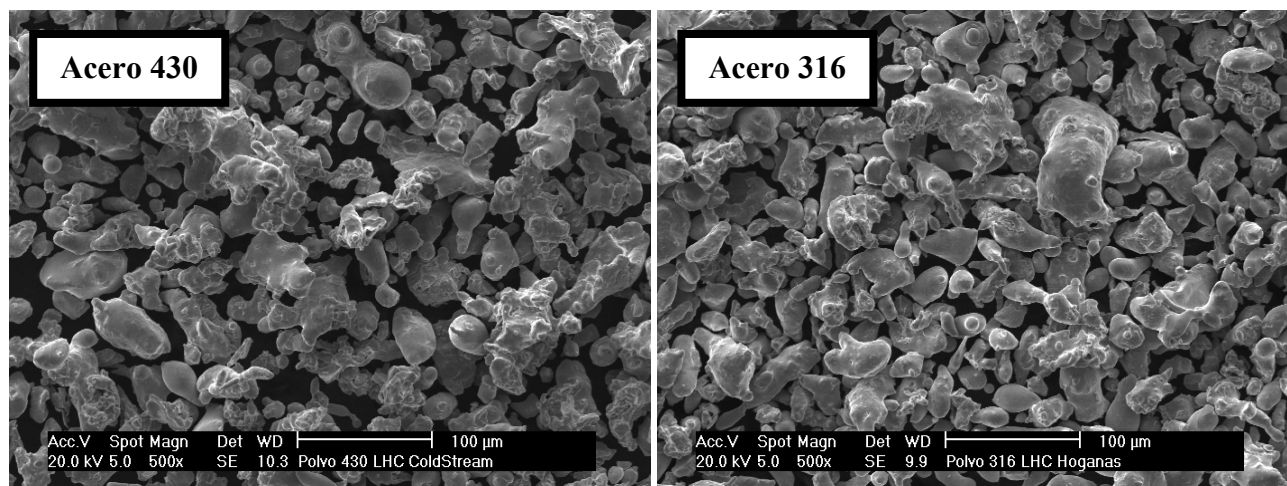


Figura 4.16: Imágenes de las adiciones de aceros inoxidables empleadas en el estudio  
Izquierda: polvo de acero 430, Derecha: polvo de acero 316

Los polvos fluyen libremente, y tienen densidades aparentes similares. Los datos se muestran en la Tabla 4.24.

Tabla 4.24: Densidad aparente y velocidad de flujo de las adiciones de acero inoxidable

	Densidad del polvo [g/cm <sup>3</sup> ]	Fluye Embudo Hall	Fluye Embudo Carney	Densidad Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidad Aparente Relativa (%)	Velocidad de Flujo [s/50g]
<b>Acero 430</b>	7,571±0,004	Sí	-	2,792±0,006	36,88±0,08	26,0±0,6
<b>Acero 316</b>	7,882±0,003	Sí	-	2,910±0,006	36,92±0,08	26,0±0,6

El contenido de impurezas de los polvos se muestra en la Tabla 4.25. El acero 430 tiene un contenido algo superior de O, mientras que los contenidos de las demás impurezas son similares en ambos polvos. La superficie específica de los polvos también es similar, como se observa en la Tabla 4.26.

Tabla 4.25: Análisis químico de las adiciones de acero inoxidable

	%wt O	%wt N	%wt C	%wt S
<b>Acero 430</b>	0,243±0,009	0,053±0,004	0,025±0,002	0,0064±0,0001
<b>Acero 316</b>	0,159±0,005	0,088±0,003	0,029±0,002	0,0079±0,0001

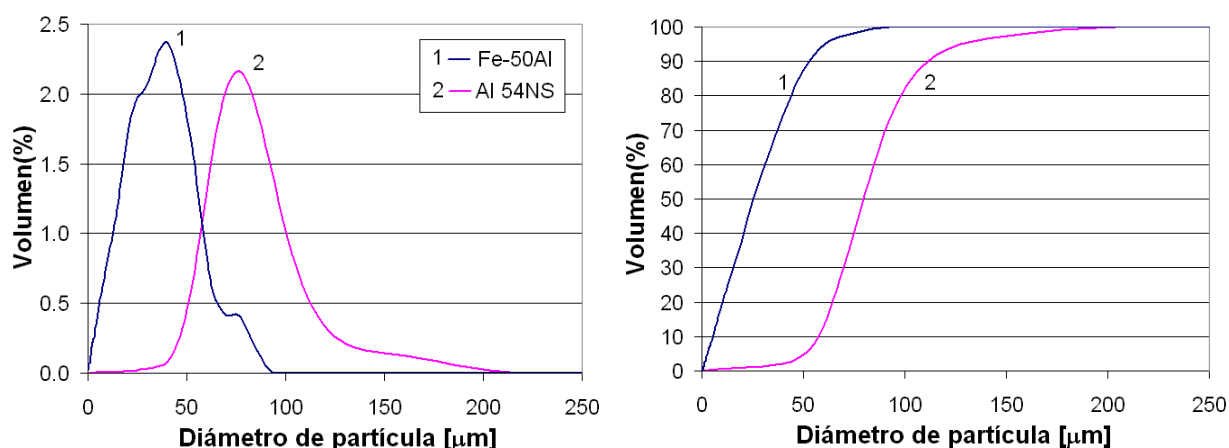
Tabla 4.26: Superficie específica de las adiciones de acero inoxidable

	Superficie específica	
	[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ]
<b>Acero 430</b>	0,05	0,38
<b>Acero 316</b>	0,06	0,47

#### 4.2.2.4 Adiciones de Al

En este apartado se han considerado las adiciones de ferroaleación Fe-50Al, y el polvo de Al elemental Al 54NS.

La Figura 4.17 muestra las distribuciones de tamaño de partícula y las distribuciones acumuladas de los polvos. La ferroaleación Fe-50Al tiene su distribución desplazada hacia tamaños de partícula más pequeños, mientras que el polvo de Al 54NS cubre un intervalo de tamaños más amplio y está centrado en tamaños mayores. Los parámetros característicos de las distribuciones, se muestran en la Tabla 4.27.

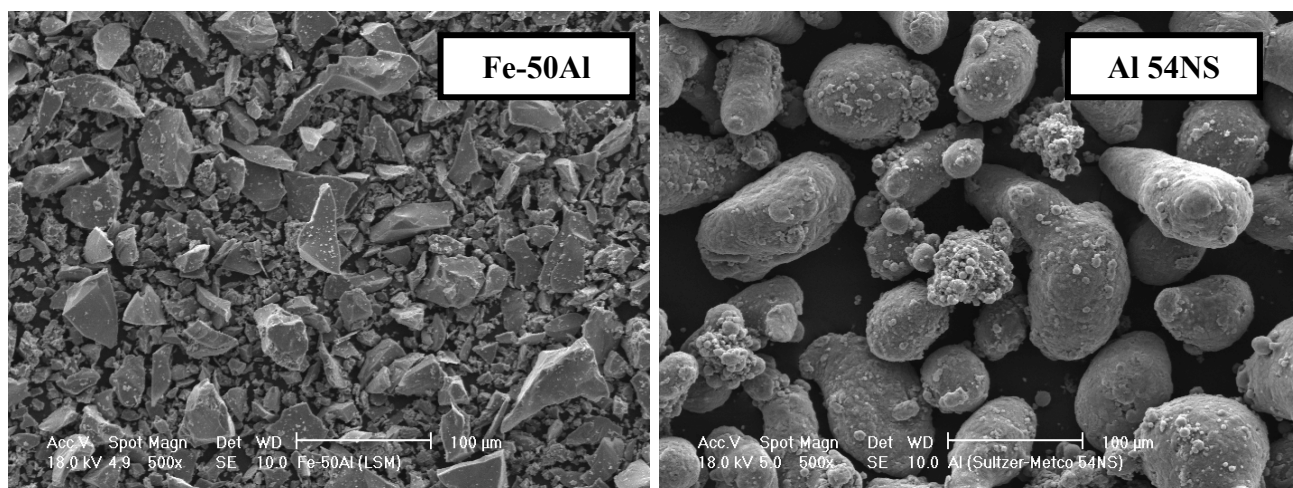


**Figura 4.17: Distribuciones de tamaño de partícula para las adiciones de Al empleadas. Izquierda: distribuciones de tamaño de partícula, Derecha: distribuciones acumuladas**

**Tabla 4.27: Parámetros de la distribución de tamaño de partícula de las adiciones de Al**

	<b>Media</b> [μm]	<b>D<sub>10</sub></b> [μm]	<b>D<sub>50</sub></b> [μm]	<b>D<sub>90</sub></b> [μm]
<b>Fe-50Al</b>	28	5	25	53
<b>Al 54NS</b>	83	57	80	111

La diferente naturaleza química de los polvos se hace patente en su morfología, mostrada en la Figura 4.18. Las partículas de ferroaleación tienen una morfología angular, propia de materiales con fractura frágil, mientras que el polvo de Al 54NS tiene una morfología redondeada, con pequeños satélites unidos a las partículas, típica de polvos atomizados en gas. Atendiendo a la composición intermetálica de la ferroaleación ( $\text{FeAl}_2$  -  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ), se justifica su naturaleza frágil.



**Figura 4.18: Imágenes de las adiciones de Al empleadas en el estudio**  
Izquierda: polvo de Fe-50Al, Derecha: polvo de Al 54NS

Los valores de densidad aparente y la velocidad de flujo de ambos polvos se muestran en la Tabla 4.28. La ferroaleación no fluye libremente, debido al pequeño tamaño de partícula y a la morfología irregular de las mismas. Por el contrario, el polvo de Al metálico fluye libremente y alcanza una densidad aparente relativamente elevada.

**Tabla 4.28: Densidad aparente y velocidad de flujo de las adiciones de Al**

	Densidad del polvo [g/cm <sup>3</sup> ]	Fluye Embudo Hall	Fluye Embudo Carney	Densidad Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidad Aparente relativa (%)	Velocidad de Flujo [s/50g]
<b>Fe-50Al</b>	4,387±0,002	No	Forzado varilla	1,268±0,006	28,9±0,1	No fluye
<b>Al 54NS</b>	2,701±0,001	Sí	-	1,244±0,008	46,1±0,3	52,0±0,6

El análisis químico de los polvos muestra que la ferroaleación tiene un contenido de O algo mayor que el Al metálico (ver Tabla 4.29). No obstante, la ferroaleación Fe-50Al presenta una pureza muy superior a la ferroaleación Fe-25Ti (ver Tabla 4.22).

**Tabla 4.29: Análisis químico de las adiciones de Al**

	%wt O	%wt N	%wt C	%wt S
<b>Fe-50Al</b>	0,49±0,01	0,008±0,004	0,0603±0,0006	0,005±0,001
<b>Al 54NS</b>	0,33±0,03	0,03±0,02	0,0107±0,0001	0

La superficie específica de los polvos se muestra en la Tabla 4.30. Ambos polvos tienen una superficie similar, si se mide en términos de m<sup>2</sup>/g, y es más baja para el Al 54NS al medirla en m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

**Tabla 4.30: Superficie específica de las adiciones de Al**

	Superficie específica	
	[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ]
<b>Fe-50Al</b>	0,30	1,32
<b>Al 54NS</b>	0,31	0,84

### 4.2.3 Caracterización de las mezclas de polvo

La caracterización se ha llevado a cabo sobre las mezclas realizadas con el polvo base Ti - Lote 2. La similitud de tamaño entre los polvos de Ti de los lotes 1 y 2, hace que esta caracterización sea representativa para las mezclas realizadas con el polvo del lote 1.

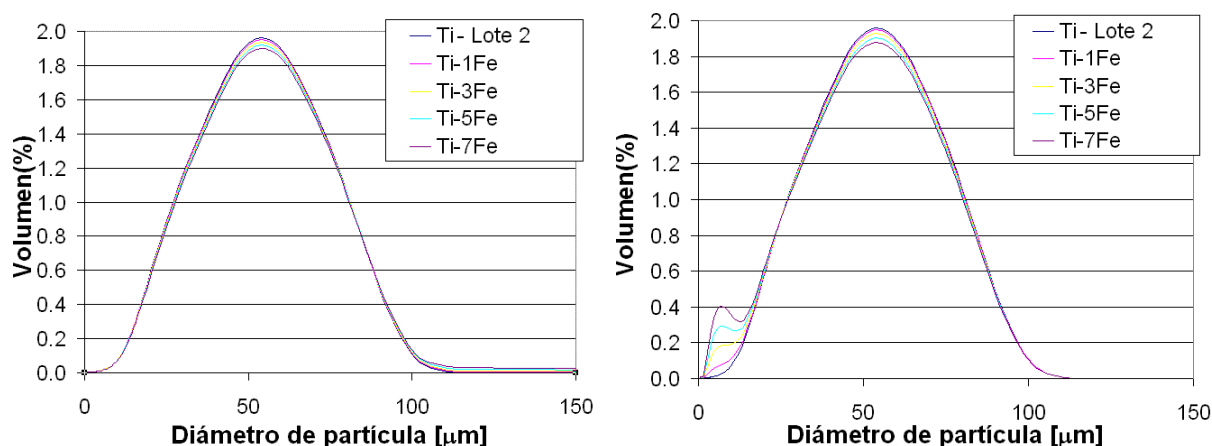
#### 4.2.3.1 Familias Ti-xFe

En este apartado se estudian las mezclas de polvos correspondientes a las familias Ti-xFe, realizadas con Fe ASC100.29 y Fe carbonilo. En la Tabla 4.31 se muestra la correspondencia entre las composiciones expresadas en peso y en volumen. La composición expresada en volumen permite calcular las distribuciones de tamaño de partícula de las mezclas, y proporciona un dato cualitativo de la participación del volumen de las adiciones en la densidad aparente y velocidad de flujo.

**Tabla 4.31: Correspondencia entre la composición expresada en peso y en volumen de las mezclas de las familias Ti-xFe(ASC100.29) y Ti-xFe(Carbonilo)**

Familia	Mezcla	Adiciones Fe %wt	Adiciones Fe %vol
<b>Ti-xFe (ASC100.29)</b>	<b>Ti-1Fe</b>	1	0,58
	<b>Ti-3Fe</b>	3	1,75
	<b>Ti-5Fe</b>	5	2,94
	<b>Ti-7Fe</b>	7	4,15
<b>Ti-xFe (Carbonilo)</b>	<b>Ti-1Fe</b>	1	0,58
	<b>Ti-3Fe</b>	3	1,75
	<b>Ti-5Fe</b>	5	2,94
	<b>Ti-7Fe</b>	7	4,15

En la Figura 4.19 se muestran las distribuciones de tamaño de partícula calculadas para las familias Ti-xFe realizadas con Fe ASC100.29 (figura izquierda), y Fe carbonilo (figura derecha). Respecto a las adiciones de Fe ASC100.29, el bajo contenido de Fe de las mezclas y el rango similar de tamaños entre el polvo base y el polvo de Fe, hace que no existan diferencias apreciables entre la distribución del polvo base Ti y las distribuciones de las mezclas. En el caso de las mezclas con Fe carbonilo, sí se producen modificaciones en los rangos de tamaños más pequeños, distinguiéndose distribuciones bimodales a partir de adiciones del 5%wt de Fe (2,94%vol).



**Figura 4.19: Distribuciones de tamaño de partícula de las mezclas Ti-xFe.**  
**Izquierda: Adición de Fe ASC100.29, Derecha: adición de Fe carbonilo**

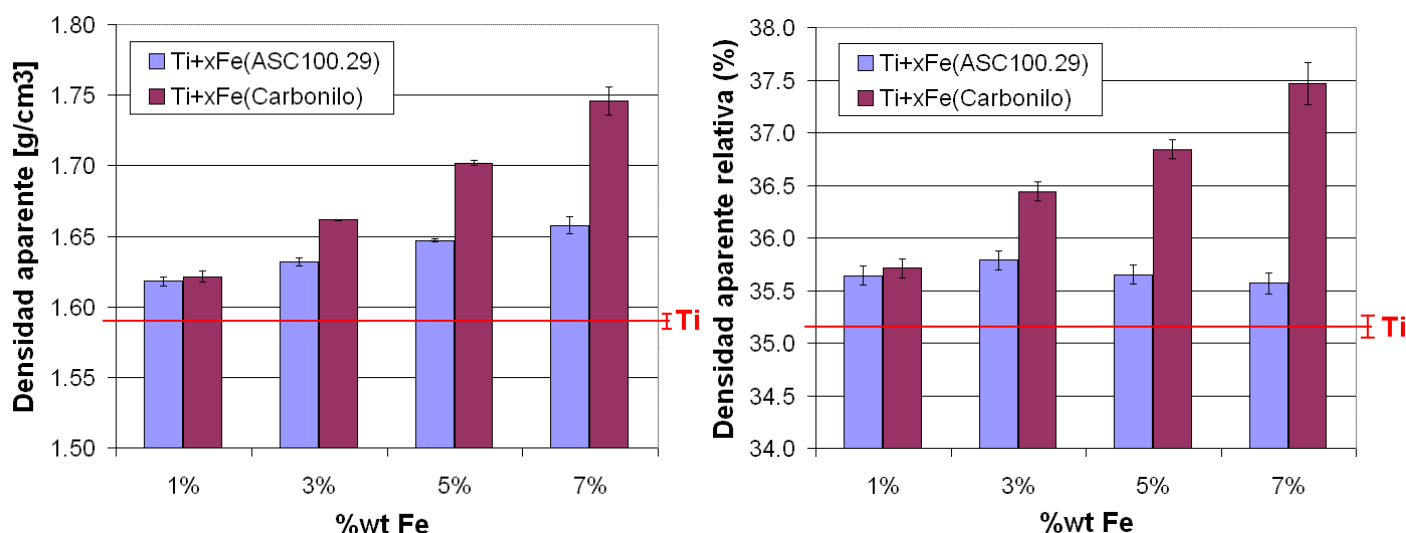
Las medidas de densidad aparente y velocidad de flujo de las mezclas se muestran en la Tabla 4.32. Las adiciones de polvo de Fe modificaron en todos los casos la capacidad del polvo base para fluir ya que, al contrario que el polvo de Ti base, las mezclas no fluyeron por el flujómetro Hall. Sí fluyeron, sin embargo, por el flujómetro Carney, con un diámetro de paso superior. La densidad aparente de los polvos se incrementó en todas las mezclas debido a la introducción de adiciones con mayor densidad que el polvo de Ti base, y con tamaños y morfologías de partícula que le confieren a las adiciones diferente capacidad de empaquetamiento respecto al polvo de Ti.

**Tabla 4.32: Densidad aparente y velocidad de flujo de las mezclas correspondientes a las familias Ti-xFe**

Familia	Material	Fluye embudo Hall	Fluye embudo Carney	Densidad Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidad Aparente Relativa (%)	Velocidad de Flujo [s/50g]
<b>Polvo base Ti - Lote 2</b>	Ti	Sí	-	1,589±0,004	35,18±0,09	56,0±0,5
<b>Ti-xFe (ASC100.29)</b>	Ti – 1Fe	No	Sí	1,618±0,004	35,64±0,09	No fluye
	Ti – 3Fe	No	Sí	1,632±0,004	35,79±0,09	No fluye
	Ti – 5Fe	No	Sí	1,647±0,004	35,65±0,09	No fluye
	Ti – 7Fe	No	Sí	1,658±0,006	35,6±0,1	No fluye
<b>Ti-xFe (Carbonilo)</b>	Ti – 1Fe	No	Sí	1,621±0,004	35,71±0,09	No fluye
	Ti – 3Fe	No	Sí	1,662±0,004	36,44±0,09	No fluye
	Ti – 5Fe	No	Sí	1,702±0,004	36,84±0,09	No fluye
	Ti – 7Fe	No	Sí	1,75±0,01	37,5±0,2	No fluye

Mediante la representación gráfica de los valores de densidad aparente, se puede apreciar el efecto de los dos tipos de polvo de Fe sobre el polvo base de Ti. En la Figura 4.20 se han representado densidades en valores absolutos y relativos para poder comparar las distintas composiciones realizadas. En la figura izquierda se observa que para ambos tipos de adición, los valores de densidad aparente de las mezclas son crecientes con el contenido de Fe. En la figura derecha se observa que las adiciones de Fe ASC100.29 contribuyen a aumentar ligeramente ( $\sim 1,5\%$ ) la densidad aparente relativa del polvo base de Ti, pero el valor parece independiente de la cantidad de adición en la mezcla. Este resultado indica que el incremento de la densidad teórica de las mezclas debido a la adición de Fe ASC100.29, se compensa por un peor empaquetamiento de las partículas, dejando la densidad aparente invariable respecto al contenido de Fe. El peor empaquetamiento de las partículas en la mezcla, no se puede atribuir a cambios apreciables en las distribuciones de tamaño de partícula, ya que éstas prácticamente no se ven alteradas en las composiciones estudiadas.

Respecto a las adiciones de Fe carbonilo, éstas aumentan la densidad aparente respecto a la del polvo base, creciendo prácticamente en la misma proporción que el porcentaje en peso de la adición. Con la adición de Fe carbonilo, el aumento de densidad aparente en las mezclas se puede atribuir al aumento de densidad teórica en combinación con el mejor empaquetamiento de las partículas.



**Figura 4.20: Densidad aparente para las mezclas Ti-xFe realizadas con Fe ASC100.29 y Fe Carbonilo.**  
Izquierda: valores de densidad absoluta, Derecha: valores de densidad relativa

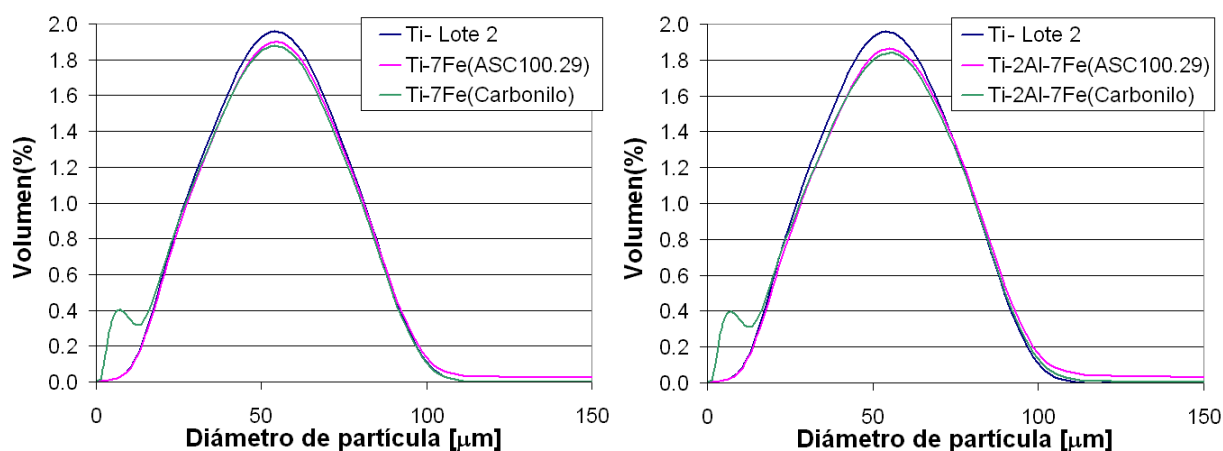
### 4.2.3.2 Familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe

En la Tabla 4.33 se muestra la composición expresada en peso y en volumen para las mezclas de las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe.

**Tabla 4.33: Correspondencia entre la composición expresada en peso y en volumen para las mezclas de familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe**

Familia	Material	Adiciones %wt	Adiciones %vol	Total Adiciones %wt	Total Adiciones %vol
Ti-7Fe	Ti-7Fe(ASC)	7% Fe ASC100.29	4,15	7	4,15
	Ti-7Fe(Carbonilo)	7% Fe Carbonilo	4,15	7	4,15
	Ti-7Fe (Fe-25Ti)	10,32% Fe-25Ti	7,70	10,32	7,70
	Ti-8%430	8% acero 430	4,93	8	4,93
	Ti-10%316	10% acero 316	5,99	10	5,99
Ti-2Al-7Fe	Ti-2Al-7Fe (ASC100.29)	7% Fe ASC100.29 2% Al 54NS	3,40 4,09	9	7,49
	Ti-2Al-7Fe (Carbonilo)	7% Fe Carbonilo 2% Al 54NS	3,40 4,09	9	7,49
	Ti-2Al-7Fe (Fe-25Ti, Fe-50Al)	7,40% Fe-25Ti 3,96% Fe-50Al	5,47 4,16	11,36	9,63
	Ti-2Al-8%430	8% Acero 430 2% Al 54NS	4,86 3,41	10	8,27
	Ti-2Al-10%316	10% Acero 316 2% Al 54NS	5,90 3,45	12	9,35

La Figura 4.21 izquierda muestra las distribuciones para la familia Ti-7Fe, donde se aprecia que el polvo Fe ASC100.29 apenas modifica la morfología de la distribución del polvo de Ti base, pero aumenta la proporción de partículas con un tamaño superior a 100µm. La mezcla con polvo de Fe carbonilo modifica la distribución del polvo base, convirtiendo la mezcla en una población bimodal de partículas, tal como ya se ha descrito en los resultados correspondientes a las mezclas de las familias Ti-xFe. Las distribuciones de las mezclas con Al 54NS se muestran en la figura derecha, en las que se distingue un ligero desplazamiento de las curvas hacia tamaños de partícula mayores con respecto a las mezclas Ti-7Fe.

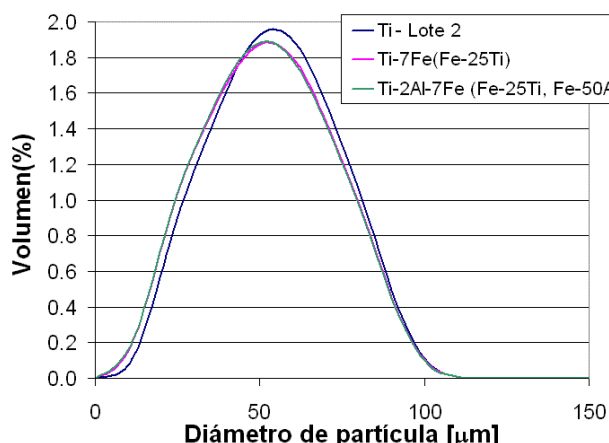


**Figura 4.21: Distribuciones de tamaño de partícula para las mezclas realizadas con Fe ASC100.29, Fe carbonilo y Al 54NS**

**Izquierda: Materiales Ti-7Fe, Derecha: materiales Ti-2Al-7Fe**

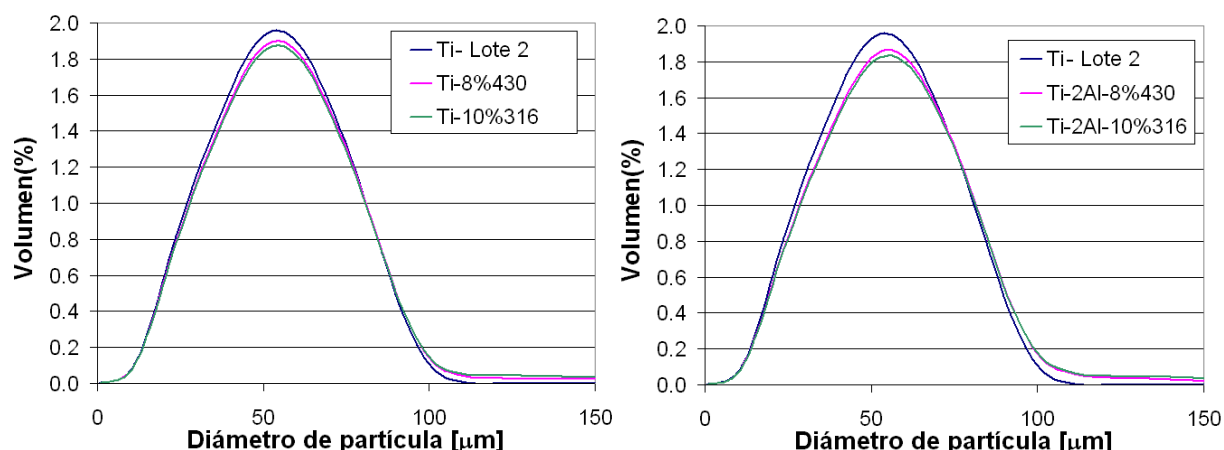


Las mezclas realizadas con ferroaleaciones Fe-25Ti y Fe-50Al presentan sus distribuciones desplazadas ligeramente hacia tamaños de partícula más pequeños con respecto a la distribución del polvo base (ver Figura 4.22).



**Figura 4.22:** Distribuciones de tamaño de partícula para las mezclas realizadas con adiciones de Fe-25Ti y Fe-50Al.

En la Figura 4.23 se muestra que las adiciones de aceros inoxidable 430 y 316, al igual que las adiciones con Fe ASC100.29, amplían el rango de tamaños de la distribución del polvo base, aumentando la proporción de partículas con tamaño superior a 100μm. Las adiciones de Al desplazan la distribución ligeramente hacia tamaños de partícula mayores.



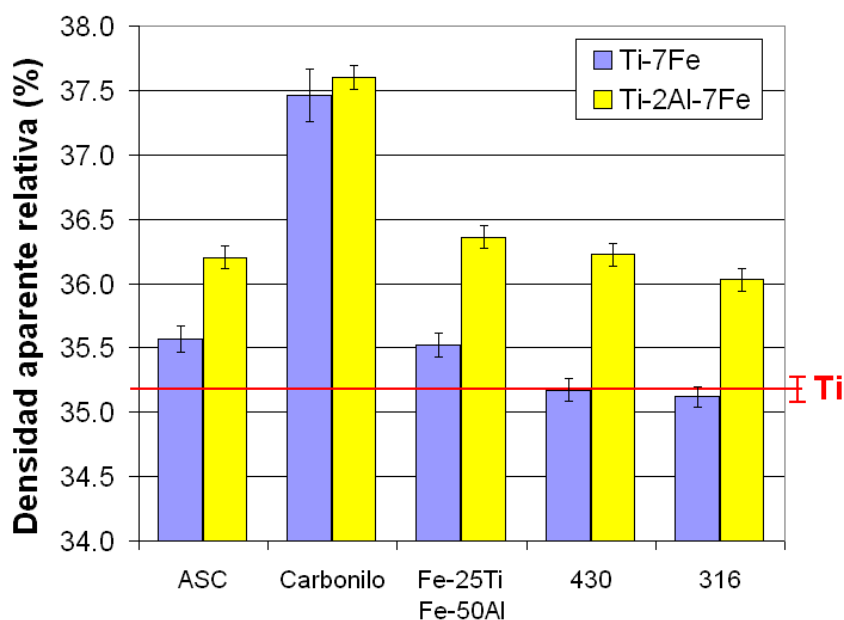
**Figura 4.23:** Distribuciones de tamaño de partícula para las mezclas realizadas con adiciones de aceros 430 y 316. Izquierda: adiciones de aceros, Derecha: adiciones de aceros y Al

Los resultados de los ensayos de densidad aparente y velocidad de flujo de las mezclas se muestran en la Tabla 4.34. En general, las mezclas han perdido capacidad de fluir con respecto al polvo de Ti base, especialmente en las realizadas con adición de ferroaleaciones Fe-25Ti y Fe-50Al. Los valores relativos de densidad aparente se muestran gráficamente en la Figura 4.24.

**Tabla 4.34: Densidad aparente y velocidad de flujo de las mezclas correspondientes a las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe**

Familia	Material	Fluye embudo Hall	Fluye embudo Carney	Densidad Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidad Aparente relativa (%)	Veloc. de Flujo [s/50g]
<b>Polvo base Ti 75 Lote 2</b>	Ti	Sí	-	1,589±0,004	35,18±0,09	56,0±0,5
<b>Ti-7Fe</b>	Ti – 7Fe(ASC)	No	Sí	1,658±0,006	35,6±0,1	No fluye
	Ti -7Fe(Carbonilo)	No	Sí	1,75±0,01	37,5±0,2	No fluye
	Ti – 7Fe (Fe-25Ti)	No	No*	1,65±0,02	35,5±0,4	No fluye
	Ti –8%430	No	Sí	1,643±0,004	35,17±0,09	No fluye
	Ti –10%316	No	Sí	1,658±0,004	35,12±0,08	No fluye
<b>Ti-2Al-7Fe</b>	Ti –2Al –7Fe (ASC100.29)	No	Sí	1,662±0,004	36,20±0,09	No fluye
	Ti – 2Al – 7Fe (Carbonilo)	No	Sí	1,726±0,004	37,60±0,09	No fluye
	Ti – 2Al – 7Fe (Fe-25Ti, Fe-50Al)	No	No*	1,669±0,004	36,36±0,09	No fluye
	Ti - 2Al –8%430	No	Sí	1,666±0,004	36,22±0,09	No fluye
	Ti – 2Al –10%316	No	Sí	1,675±0,004	36,03±0,09	No fluye

\* Se forzó el flujo para calcular la densidad aparente



**Figura 4.24: Densidad aparente relativa para las mezclas de polvos de las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe**

Respecto a las familias Ti-7Fe, se observa distinto comportamiento dependiendo del tipo de adición empleada. El Fe ASC100.29 y la ferroaleación Fe-25Ti tienen un efecto similar en la densidad aparente de la mezcla, a pesar de su distinta morfología y tamaño. Sin embargo, a pesar de que el contenido de Fe es igual en ambas mezclas, las cantidades de adición son diferentes en ambos casos (ver Tabla 4.33). En la familia de materiales Ti-7Fe, se observa que el volumen de las adiciones de Fe ASC100.29 es de un 4,15%, mientras que la adición Fe-25Ti representa un 7,70% respecto al volumen de la mezcla. El hecho de que ambas adiciones tengan un efecto similar sobre la densidad aparente del polvo base, indica que el polvo de Fe ASC100.29 tiene mayor influencia en la mezcla, con respecto al polvo Fe-25Ti.

La adición de polvo de Fe Carbonilo es la que produce un mayor aumento de densidad aparente en la muestra, mientras que las adiciones de aceros 430 y 316 prácticamente no modifican el comportamiento del polvo base de Ti.

Las adiciones de Al tienen mayor influencia en la densidad aparente de las muestras. Aunque el contenido en peso de Al es inferior al del Fe, el volumen de las adiciones es superior. Esto se cumple en todos los casos en los que se ha añadido Al puro (Al 54NS), mientras que en la mezcla realizada a partir de ferroaleaciones, el volumen de la ferroaleación Fe-50Al es algo inferior respecto a la adición de Fe-25Ti. Independientemente del tipo de adición, en términos relativos, los valores de densidad aparente de las mezclas Ti-2Al-7Fe son siempre superiores a los de las mezclas Ti-7Fe. La menor influencia se observa en la mezcla realizada con Fe carbonilo, donde el Al prácticamente no modifica la densidad del material Ti-7Fe.

El aumento de densidad de los materiales con adiciones de Fe carbonilo y Al 54NS, se debe a la esfericidad de las partículas, que les confiere una mejor capacidad de empaquetamiento con respecto a partículas irregulares o angulares.

### 4.3 Referencias

- [1] A. M. Alvarez, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum, Hydrogen embrittlement of a metastable beta-titanium alloy, *Acta Materialia*, 2004, vol.52, pp.4161-4175.
- [2] C. L. Briant, Z. F. Wang, N. Chollocop, Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium, *Corrosion Science*, 2002, vol.44, pp.1875-1888.
- [3] D. F. Teter, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum, The effects of hydrogen on the deformation and fracture of beta-titanium, *Acta Materialia*, 2001, vol.49, pp.4313-4323.
- [4] Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium: Wasz, M.L., Brotzen, F.R., McLellan, R.B. and Griffin, A.J. Jr. *International Materials Reviews* (1996) 41, 1-12, *International Journal of Fatigue*, 1998, vol.20, pp.86-86.
- [5] R. I. Jaffee, I. E. Campbell, The Effect of Oxygen, Nitrogen, and Hydrogen on Iodide Refined Titanium, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1949, vol.185, pp.646-654.
- [6] E. Barel, G. B. Hamu, D. Eliezer, L. Wagner, The effect of heat treatment and HCF performance on hydrogen trapping mechanism in Timetal LCB alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.In Press, Corrected Proof.
- [7] I. J. Polmear, *Light Alloys. Metallurgy of the light metals*: Edward Arnold, 1989.
- [8] R. I. Jaffee, H. R. Ogden, D. J. Maykuth, Alloys of Titanium with Carbon, Oxygen, and Nitrogen, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1950, vol.188, pp.1261-1266.
- [9] H. Conrad, Effect of Interstitial Solutes on the Strength and Ductility of Titanium, *Progress in Materials Science*, 1981, vol.26, pp.123-404.

- [10] W. Wei, Y. Liu, K. Zhou, B. Huang, Effect of Fe addition on sintering behaviour of titanium powder, *Powder Metallurgy*, 2003, vol.46, pp.246-250.
- [11] J. C. Williams, B. S. Hickman, D. H. Leslie, The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys, *Metallurgical Transactions*, 1971, vol.2, pp.477-484.
- [12] M. Ikeda, S. Komatsu, M. Ueda, T. Imose, K. Inoue, Influence of aluminum addition on tensile properties and aging Behavior of Ti-Fe-Cr-Al alloys, *Prism 4: Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*, Vols I and II, 2001, pp.213-216.
- [13] Guide to engineered materials (GEM2002), *Advanced materials & processes*, 2001, vol.159, pp.29-184.
- [14] F. H. Froes, D. Eylon, Powder-Metallurgy of Titanium-Alloys, *International Materials Reviews*, 1990, vol.35, pp.162-182.
- [15] Z. M. Sun, Q. Wang, H. Hashimoto, S. Tada, T. Abe, Synthesis and consolidation of TiAl by MA-PDS process from sponge-Ti and chip-Al, *Intermetallics*, 2003, vol.11, pp.63-69.
- [16] C. Leyens, M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*: Wiley-VCH, 2003.
- [17] E. Fukasawa, R. Murayama, W. Kagohashi, Characteristics of High-Purity Titanium Powder by HDH Process, In: F. H. Froes, I. L. Caplan, editors, *Titanium '92: Science and Technology*, Vols 1-3, 1993, pp.919-926.
- [18] M. Hagiwara, S. Emura, Blended elemental P/M synthesis of titanium alloys and titanium alloy-based particulate composites, *Progress in Powder Metallurgy*, Pts 1 and 2, 2007, vol.534-536, pp.777-780.
- [19] T. Fujita, A. Ogawa, C. Ouchi, H. Tajima, Microstructure and properties of titanium alloy produced in the newly developed blended elemental powder metallurgy process, *Materials Science and Engineering: A*, 1996, vol.213, pp.148-153.
- [20] G. Gai, Y. Yang, L. Jin, X. Zou, Y. Wu, Particle shape modification and related property improvements, *Powder Technology*, 2008, vol.183, pp.115-121.

***CAPÍTULO 5 – Estudio del Prensado***



## **Índice**

<b>5.</b>	<b>Estudio del Prensado</b>	<b>165</b>
<b>5.1</b>	<b>Polvos de Ti HDH frente a un polvo comercial de Fe</b>	<b>165</b>
5.1.1	Estudio mediante PTC	166
5.1.2	Prensado convencional	178
5.1.3	Conclusiones parciales	181
<b>5.2</b>	<b>Materiales Ti-xFe</b>	<b>182</b>
5.2.1	Estudio mediante PTC	183
5.2.2	Prensado convencional	191
5.2.3	Conclusiones parciales	192
<b>5.3</b>	<b>Materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe</b>	<b>193</b>
5.3.1	Estudio mediante PTC	194
5.3.2	Prensado convencional	199
5.3.3	Conclusiones parciales	201
<b>5.4</b>	<b>Sumario</b>	<b>202</b>
<b>5.5</b>	<b>Referencias</b>	<b>203</b>





## 5. Estudio del Prensado

Hasta el momento se han realizado muy pocos estudios sobre el prensado de polvos de Ti [1-5]. En este capítulo se describe el comportamiento de distintos polvos de Ti HDH, y de mezclas de polvos con adiciones de Fe y Al, explicando algunos de los factores que afectan a su compresibilidad.

### 5.1 Polvos de Ti HDH frente a un polvo comercial de Fe

Se han ensayado tres lotes de Ti HDH para evaluar su compresibilidad y estudiar los factores que afectan a la misma. Los resultados se comparan con los obtenidos en un polvo comercial de Fe (ASC100.29), empleado habitualmente por la industria pulvimetalúrgica. En la Tabla 5.1 se muestra la nomenclatura empleada para los polvos, junto con las condiciones de lubricación de cada material.

**Tabla 5.1: Polvos ensayados y condiciones de lubricación empleadas en el estudio de prensado**

	Nomenclatura	Lubricación	Lubricante
<b>Polvos Ti HDH</b>	Ti – Lote 1	Paredes matriz	Estearato de zinc
	Ti – Lote 2	Paredes matriz	Estearato de zinc
	Ti – Lote 3	Paredes matriz	Estearato de zinc
<b>Polvo Fe ASC100.29</b>	Fe+DWL <sup>(*)</sup>	Paredes matriz	Estearato de zinc
	Fe+EBS <sup>(*)</sup>	Mezclado polvo	0.7% Acrawax

(\*) DWL = lubricación de las paredes de la matriz

EBS = lubricación interna del polvo con cera EBS

En la Tabla 5.2 se muestran algunos datos acerca del tamaño de los polvos y de su densidad aparente. Como se ha visto en el capítulo anterior, los lotes 1 y 2 tienen tamaños similares, mientras que el lote 3 tiene un tamaño de partícula notablemente mayor. Las distribuciones de tamaño de partícula de los polvos se han presentado en el capítulo 4.

Tabla 5.2: Tamaño y densidad aparente de los polvos ensayados en el estudio de prensado

	Tamaño medio [μm]	D <sub>10</sub> [μm]	D <sub>50</sub> [μm]	D <sub>90</sub> [μm]	Densidad aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidad aparente relativa(%)
Ti – Lote 1	54	24	51	88	1,344±0,004	29,75±0,09
Ti – Lote 2	48	21	47	77	1,589±0,004	35,18±0,09
Ti – Lote 3	119	80	115	166	1,765±0,004	39,06±0,09
Fe ASC100.29	97	38	88	169	3,032±0,006	38,57±0,08

### 5.1.1 Estudio mediante PTC

Los valores relativos de densidad en verde de los materiales prensados a 500MPa se han representado en la Figura 5.1. Estos valores se han medido sobre los compactos extraídos de la matriz, por lo que la densidad tiene en cuenta la recuperación elástica. Se observa que los polvos de Fe alcanzan densidades en torno al 87%, mientras que los polvos de Ti alcanzan densidades máximas del 75%.

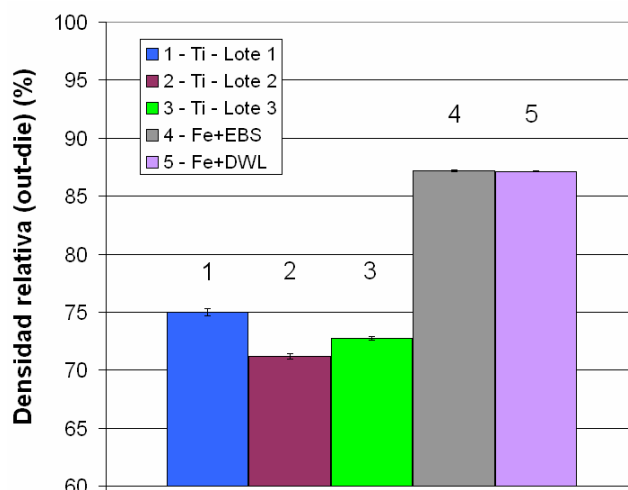


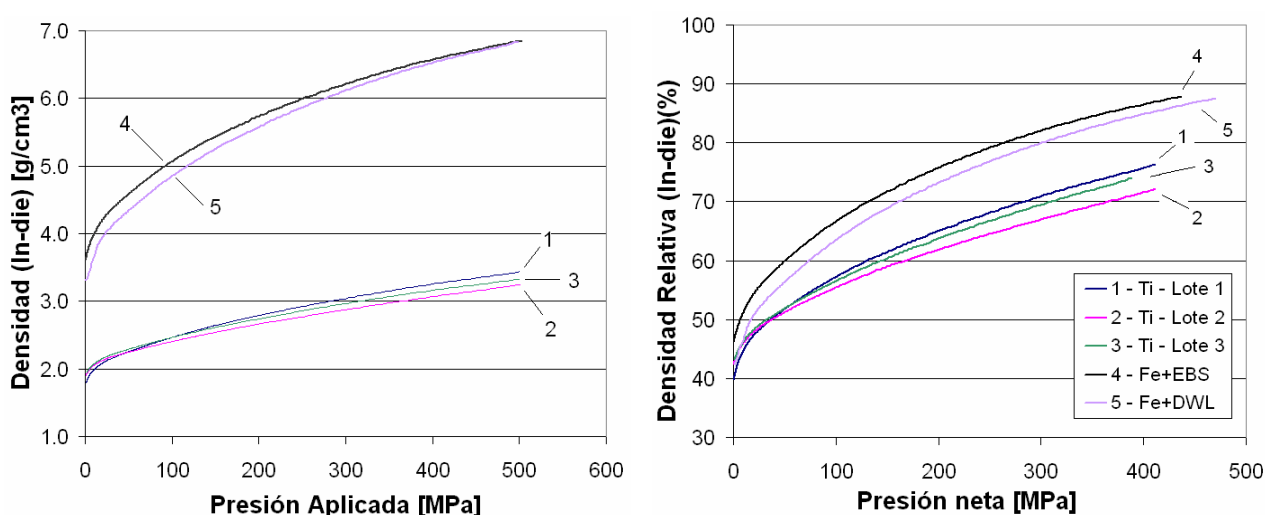
Figura 5.1: Densidad relativa de los compactos de Ti y Fe obtenidos tras el prensado en PTC

Para analizar el proceso de prensado, en la Figura 5.2 se muestran las curvas de compresibilidad de los polvos de Ti y los polvos de Fe. Las curvas de la izquierda se han representado respecto a la presión aplicada, que en todos los casos ha sido 500MPa. Se observa que la densidad absoluta alcanzada en los polvos de Ti es muy inferior a la alcanzada en los polvos de Fe, debido a la menor densidad del Ti. Para normalizar la escala de comparación entre Ti y Fe, a la derecha de la imagen se muestran las curvas en una escala de densidad relativa. Además, estas curvas se han representado respecto a la presión neta, en lugar de la presión aplicada, por lo que se evalúa la compactabilidad de los polvos. En un primer lugar se observa que el polvo de Fe prensado en las dos condiciones de lubricación, alcanza una densidad un 10% superior a la de los polvos de Ti. Mientras el Fe alcanza densidades relativas cercanas al 90%, el Ti presenta densidades entre el 72% y el 76%. En la gráfica también se aprecia otro efecto relativo a la eficiencia en la transmisión de presión en los distintos materiales. Aunque en todos los materiales se ha aplicado una presión máxima de 500MPa, sin embargo, la presión neta máxima es significativamente menor en los polvos de Ti. Considerando la *presión neta* como la presión medida en la línea media del compacto, se puede afirmar que la pérdida de presión a lo largo de los compactos de

Ti es mayor que la que se produce en los compactos de Fe, por lo que la eficiencia de compactación del Ti es menor que la del Fe. La presión neta de los compactos de Fe es 50MPa menor que la presión aplicada, mientras que en los compactos de Ti se pierden en torno a 100MPa, lo que supone pérdidas de presión del 10% y el 20% respectivamente.

Respecto a los polvos de Fe, se observa que a 500MPa la densidad que alcanzan en las dos condiciones de lubricación, es idéntica. La presión neta máxima para el Fe+EBS es algo menor que para el Fe+DWL, debido a que las fricciones con las paredes son menores para el caso en el que el lubricante es directamente depositado sobre las mismas, perdiéndose menos presión a lo largo del compacto.

Las curvas del Fe lubricado en ambas condiciones, son consistentes con los resultados expuestos por Ward [6] (ver Figura 5.3), en los que a partir de una determinada presión de transición, en este caso 500MPa, el polvo de Fe no lubricado internamente comienza a alcanzar una mayor densidad. Esto es debido a que las partículas de lubricante interno quedan atrapadas en el compacto, disminuyendo la densidad teórica de la mezcla, lo que se manifiesta a partir de densidades en verde elevadas.



**Figura 5.2: Curvas de compresibilidad y compactabilidad de los polvos de Ti y Fe, expresando las densidades de los compactos dentro de la matriz del PTC (in-die).**

**Izquierda: curvas de compresibilidad en escala de densidad absoluta**

**Derecha: curvas de compactabilidad en escala de densidad relativa**

Generalmente, en un prensado industrial, las presiones empleadas para compactar Fe elemental, varían entre 700 y 800MPa, siendo 500MPa una presión baja de trabajo y que, según el esquema de Ward, se ha identificado con la presión de transición para los dos tipos de lubricación.

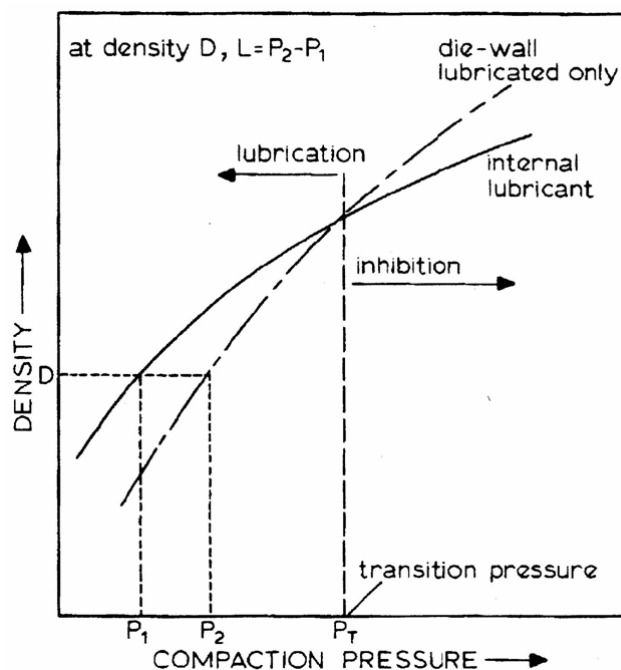


Figura 5.3: Esquema de compactación según Ward, para polvos lubricados internamente y polvos con lubricación de paredes de matriz [6]

Para evaluar los factores que influyen en la **compresibilidad**, se han estudiado los tres factores clave que afectan a la misma: **compactabilidad** (o compresibilidad intrínseca del polvo), **fricción** del polvo con las paredes de la matriz, y **recuperación elástica** tras la extracción de los compactos de la matriz. El procedimiento de análisis y las definiciones de las magnitudes empleadas se han descrito en el Capítulo 3 – Proceso Experimental.

Si se analiza la densidad en verde obtenida a 500MPa, la compresibilidad del polvo de Fe parece independiente del tipo de lubricación empleada, sin embargo, su comportamiento es muy diferente. De hecho, el Fe+DWL presenta una compresibilidad intrínseca menor que el Fe+EBS. Para entender este comportamiento, en la Tabla 5.3 se muestran algunos parámetros de prensado para una densidad fija de  $6,8 \text{ g/cm}^3$  en los compactos de Fe. Se observa que la presión aplicada necesaria para alcanzar dicha densidad es similar en ambos casos, con una diferencia menor al 2%. Sin embargo, la presión neta presenta una mayor diferencia, entre un 8-9% mayor para el Fe+DWL respecto al Fe+EBS. Según este resultado, para alcanzar una densidad de  $6,8 \text{ g/cm}^3$ , sería necesaria una presión isostática mayor para prensar el polvo Fe+DWL. Sin embargo, el Fe+DWL presenta una menor fricción con las paredes, justificado por un coeficiente medio de deslizamiento de 0.85, un 23% mayor que el coeficiente para el polvo lubricado internamente Fe+EBS. La baja compactabilidad del polvo Fe+DWL se compensa con una menor fricción del polvo con las paredes, por lo que finalmente ambos polvos Fe+DWL y Fe+EBS presentan una compresibilidad similar.

Respecto a los valores del coeficiente de deslizamiento, es interesante destacar que la desviación típica de las medidas es un orden de magnitud mayor para los polvos compactados con lubricación de las paredes de la matriz, con respecto al polvo lubricado internamente. Este hecho indica la dificultad para reproducir las mismas condiciones de lubricación mediante lubricación de pared, y la alta sensibilidad de los polvos con respecto al contenido de lubricante en las paredes de la matriz.

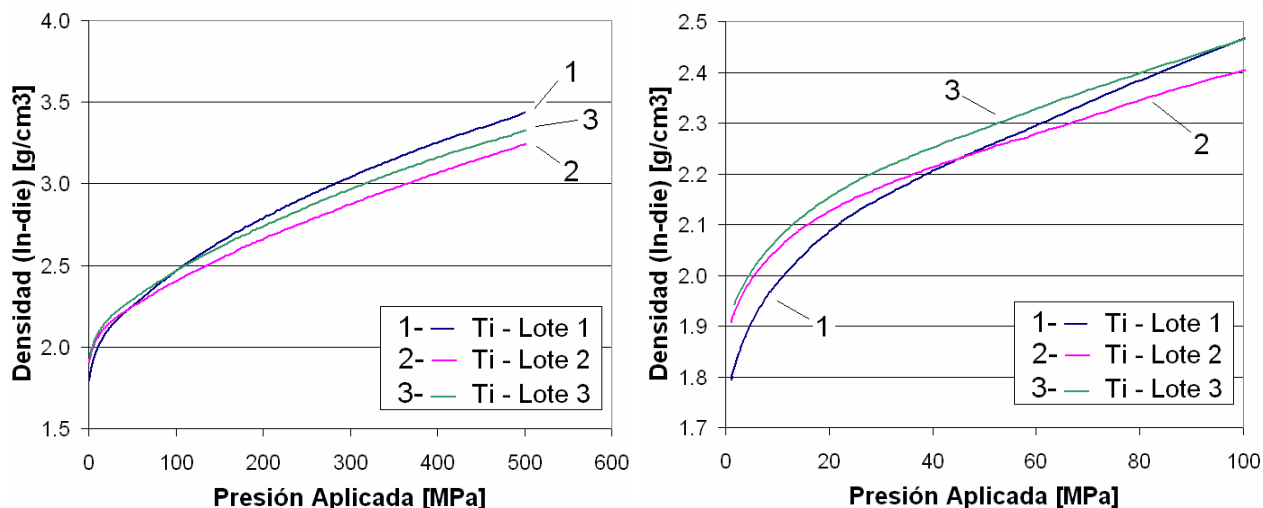
**Tabla 5.3: Selección de parámetros de prensado para una densidad determinada en los compactos de Ti y Fe**

	Polvo	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Presión aplicada [MPa]	Presión neta [MPa]	Coeficiente de deslizamiento
<b>Polvos de Ti</b>	Ti – Lote 1	3,25	405 ± 7	324 ± 4	0,56 ± 0,04
	Ti – Lote 2	3,25	500 ± 5	413 ± 2	0,62 ± 0,02
	Ti – Lote 3	3,25	448 ± 13	354 ± 3	0,55 ± 0,04
<b>Polvos de Fe</b>	Fe+EBS	6,8	483± 1	423± 1	0,690 ± 0,003
	Fe+DWL	6,8	492 ± 3	459± 5	0,85 ± 0,02

Para los polvos de Ti, se han representado los parámetros de la Tabla 5.3 para una densidad de 3,25g/cm<sup>3</sup>, que corresponde con la densidad máxima alcanzada en la muestra con menor compresibilidad. Es interesante señalar que los polvos de Fe, en las dos condiciones de lubricación, no solo tienen una mayor compactabilidad que los polvos de Ti, sino que también presentan un mayor coeficiente de deslizamiento, por lo que tienen una menor fricción con las paredes de la matriz (ver Tabla 5.3). Este hecho es cierto incluso comparando el polvo de Fe+EBS, lubricado internamente, con cualquiera de los lotes de Ti con lubricación de paredes de la matriz. Esto quiere decir que, incluso con un sistema de lubricación mucho más favorable para disminuir la fricción con las paredes, el Ti presenta mayor fricción que el polvo de Fe lubricado internamente. La mayor compactabilidad y la menor fricción con las paredes, justifica la mayor compresibilidad de los polvos de Fe.

Analizando en detalle las curvas de compresibilidad obtenidas para el Ti, se observa que los polvos alcanzan diferente densidad dependiendo del lote de polvo (ver Figura 5.4 izquierda). El lote 1 alcanza la mayor densidad seguido del lote 3 y del lote 2. Aunque las curvas y las densidades máximas alcanzadas son aparentemente próximas entre sí, la compresibilidad de los polvos, por el contrario, es muy diferente. A pesar de que el lote 1 y el lote 2 fueron suministrados por el proveedor bajo las mismas especificaciones, los resultados obtenidos en la compactación son muy distintos. Esta diferencia se puede extraer de los datos presentados en la Tabla 5.3, donde se muestran los valores de presión aplicada y presión neta para alcanzar la misma densidad de 3,25g/cm<sup>3</sup> en los tres lotes de Ti. Mientras que para el lote 1 la presión aplicada necesaria fue de 405MPa, en el lote 2 la presión necesaria fue de 500MPa. Por tanto, para alcanzar una misma densidad en verde, es necesario un 25% más de presión en el lote 2 que en el lote 1. Analizando la presión neta, se observa que la compactabilidad del lote 1 es mayor que la del lote 2; sin embargo, la fricción con las paredes es mayor en el lote 1 que en el lote 2. Estos resultados muestran que, a pesar de que la fricción con las paredes es mayor en el lote 1, su compresibilidad es mayor, por lo que el parámetro clave que diferencia la compresibilidad de los lotes 1 y 2 es la mayor compactabilidad del lote 1. El lote 3 tiene una compresibilidad y compactabilidad intermedias entre los otros dos polvos, pero presenta el menor coeficiente de deslizamiento.

A presiones bajas de compactación, los polvos de Ti presentan un comportamiento distinto al que presentan a las presiones más elevadas. En la Figura 5.4 derecha se muestra el detalle de las curvas de compresibilidad a bajas presiones de compactación. Inicialmente, el lote 1 parte de una densidad menor (1,8 g/cm<sup>3</sup>), mientras que los lotes 2 y 3 parten de una densidad similar (1,9g/cm<sup>3</sup>). El comportamiento en los primeros instantes del prensado, sigue la misma pauta que la densidad aparente de los polvos (ver Tabla 5.2), derivado del empaquetamiento inicial de las partículas. A partir de una presión aplicada de 50MPa la densidad del lote 1 supera a la del lote 2, y por encima de 100MPa el lote 1 ya presenta la mayor densidad entre los tres polvos. A partir de esta presión, las curvas siguen una tendencia en las que dominan las propiedades mecánicas de los polvos sobre el empaquetamiento inicial de los mismos.



**Figura 5.4:** Curvas de compresibilidad de los polvos de Ti obtenidas mediante PTC.  
Izquierda: curvas en todo el rango de presión, Derecha: detalle de las curvas a bajas presiones

Para identificar los factores que afectan a la compactabilidad de los polvos, se realizó una caracterización cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.4, donde se muestran la composición química, la microdureza, y la superficie específica de los polvos. Es conocido que las impurezas intersticiales modifican las propiedades mecánicas del Ti [7], incrementando el módulo y el límite elástico, y disminuyendo la ductilidad. Generalmente el N provoca el efecto más acusado, seguido del O y del C [8, 9].

El contenido equivalente de oxígeno en los materiales de Ti se ha calculado mediante la fórmula propuesta por Conrad [7], para estimar la dureza Vickers:

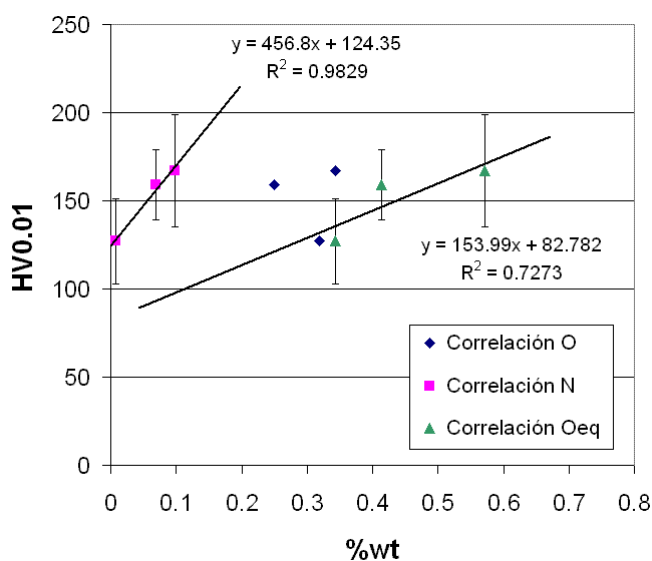
$$O_{Eq} \text{ (at.\%)} = O + 1.96 \cdot N + 0.52 \cdot C$$

**Tabla 5.4:** Composición química, dureza y superficie específica de los polvos base de Ti y Fe empleados en el estudio de prensado

	Microdureza HV <sub>0.01</sub>	Superficie específica [m <sup>2</sup> /g]	O wt. %	N wt. %	H ppm	C wt. %	O <sub>Eq</sub> wt. %
<b>Ti – Lote 1</b>	127 ±24	0,09	0,319 ±0,003	0,008 ±0,001	57 ±2	0,009 ±0,001	0,343
<b>Ti – Lote 2</b>	167 ±32	0,1	0,343 ±0,002	0,098 ±0,004	106 ±2	0,013 ±0,002	0,572
<b>Ti – Lote 3</b>	159 ±20	0,05	0,250 ±0,006	0,069 ±0,004	74 ±2	0,013 ±0,001	0,414
<b>Fe ASC100.29</b>	103 ±16	0,02	0,083 ±0,005	0,003 ±0,001	4 ±2	0,006 ±0,001	-

En Figura 5.5 se muestran las correlaciones entre los valores de microdureza medidos en la sección de las partículas y el contenido de intersticiales para los tres lotes de polvo de Ti. Se han representado independientemente las correlaciones de la microdureza con el O, N y O<sub>Eq</sub>. Se observa que la mejor correlación la proporciona el contenido de N, mientras que el contenido de O no muestra dependencia con la dureza. El oxígeno equivalente también muestra una cierta correlación con la dureza, por incluir la influencia del N, pero el ajuste es peor debido a la baja correlación encontrada con el O.

Aunque la correlación del contenido de N con la microdureza es buena, sin embargo, la dispersión de las medidas de dureza es elevada. Por tanto, aunque la interpretación de estos resultados facilita la identificación de la causa del endurecimiento, no se puede inducir un comportamiento general, ni realizar una cuantificación del efecto.



**Figura 5.5:** Correlación entre microdureza y contenido de O, N y Oeq de los polvos de Ti

La diferencia de compresibilidad entre los polvos de Ti parece derivarse de la diferente concentración de oxígeno equivalente en los polvos, y más concretamente con la concentración de N en solución sólida. El aumento de dureza observado provoca un aumento del límite elástico del Ti, por lo que es necesaria la aplicación de mayor presión para lograr la deformación plástica de las partículas. Observando el contenido de N de los lotes de Ti mostrados en la Tabla 5.4, se aprecia que los lotes 2 y 3 presentan un contenido de N un orden de magnitud por encima del contenido del lote 1. El contenido de O en los lotes 1 y 2 es similar, y su superficie específica es similar, por lo que el contenido de O aisladamente no parece que sea la causa principal de la diferente compactabilidad. Aunque la diferencia de contenido de H es elevada, sin embargo, en las concentraciones presentes, el H no produce endurecimiento del Ti [9]. El contenido de C es bajo en todos los casos, por lo que tampoco parece que sea un factor determinante en la compresibilidad de los polvos.

Estos resultados se han contrastado con algunos datos obtenidos de la bibliografía [4, 5], mostrados en la Tabla 5.5. Los datos confirman que el aumento en el contenido de oxígeno equivalente disminuye la compresibilidad de los polvos.

Tabla 5.5: Compresibilidad de varios polvos de Ti según el presente estudio y según la bibliografía [4, 5]

Referencia	Polvo	Presión	Oxígeno equivalente (%wt)	Tamaño medio de partícula (µm)	Densidad relativa en verde (%)
Este estudio	Ti-Lote 1	500MPa	0,34	54	75%
	Ti-Lote 2		0,57	48	72%
	Ti-Lote 3		0,41	119	73%
Laptev, 2005	Ti HDH	500 MPa	0,50	50	73%
Takamiya, 2004	Ti HDH (TC150)	500 MPa	0,16	97	85%
	Ti HDH (TC459)		0,27	22	83%

La atribución del endurecimiento al contenido de N frente al contenido de O, es viable ya que el oxígeno se encuentra generalmente en la superficie de las partículas, formando  $TiO_2$ , que pasiva el material. El N, en cambio, es más probable encontrarlo en solución sólida en el interior del material. La baja correlación encontrada entre el contenido de O y la dureza se puede explicar también por el hecho de que el oxígeno se encuentra en la superficie de las partículas. Para apoyar la hipótesis, se han realizado las correlaciones de los contenidos de O y N con la superficie específica de los polvos, mostradas en la Figura 5.6. Se observa una alta correlación entre el contenido de O y la superficie de los polvos, mostrando un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) muy elevado, mientras que el contenido de N no parece tener ninguna relación con la superficie de los polvos, según el bajo coeficiente de determinación encontrado.

La importancia de diferenciar el O superficial del volumétrico, ya ha sido publicada en estudios con espumas de Ti, donde la superficie específica del material es elevada, y la contribución del O superficial representa una gran parte del O total [10].

Si se asume que el contenido de O total depende del O en solución sólida en el volumen de las partículas, y del O superficial en forma de óxido, la concentración total de O se puede expresar con el siguiente modelo:

$$O_{TOTAL} = O_V + C_S \cdot s$$

Donde,

$O_{TOTAL}$  representa el contenido de O del polvo en su conjunto (%wt)

$O_V$  es el contenido de O en solución sólida en el volumen de las partículas (%wt)

$C_S$  es la concentración de O superficial por unidad de superficie de partícula ( $g/m^2$ )

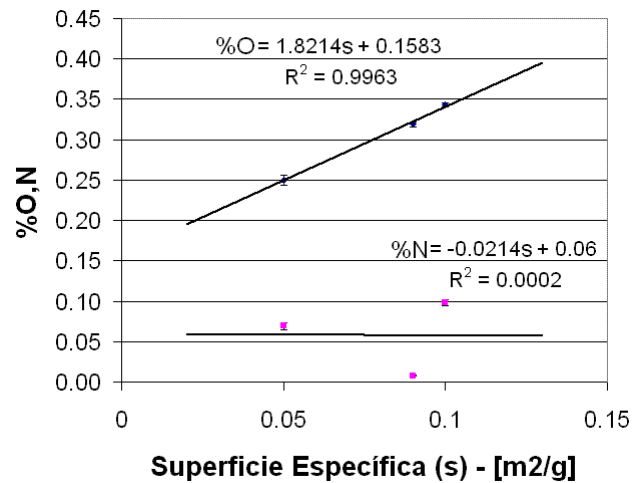
's' es la superficie específica de las partículas ( $m^2/g$ )

Comparando el modelo anterior con las constantes de la regresión obtenidas en la Figura 5.6, se identifica la parte del contenido de O que no depende de la superficie específica, sino que representa la concentración volumétrica de O que, extrapolando la línea de regresión al eje de ordenadas, tiene un valor de 0,158%.

A partir del modelo ajustado se pueden extraer dos conclusiones:

- 1- Los tres lotes de Ti tienen un contenido de O volumétrico similar, del 0,158%
- 2- Los tres lotes de Ti tienen un estado similar de oxidación superficial, con una concentración superficial de oxígeno de  $1,8214g/m^2$ .



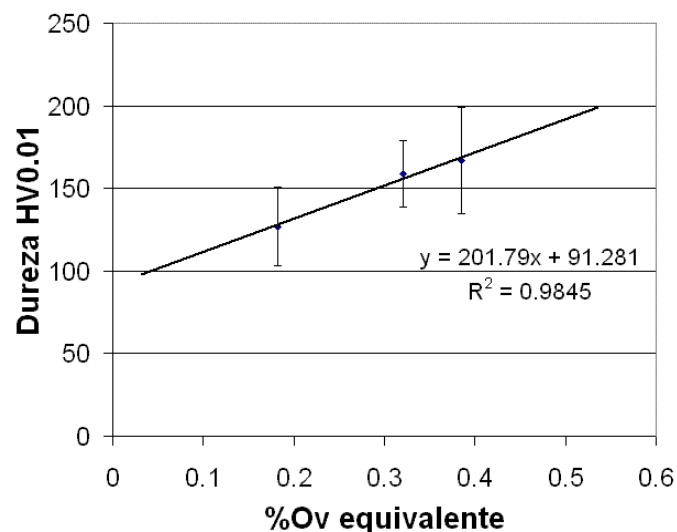


**Figura 5.6:** Correlaciones entre %O y %N con la superficie específica de los polvos de Ti

Con esta estimación de O volumétrico, se puede recalculer el O equivalente en el interior de las partículas de polvo, y realizar una nueva correlación con la microdureza de los polvos. Los cálculos de O equivalente en el volumen de las partículas se muestran en la Tabla 5.6. En la Figura 5.7 se presenta la correlación entre el oxígeno volumétrico equivalente y los valores de microdureza de los polvos, observándose que el coeficiente de determinación es superior al que presenta la correlación de la dureza con el O equivalente total, e incluso superior al de la correlación con el N (ver Figura 5.5).

**Tabla 5.6:** Cálculo del oxígeno equivalente volumétrico de los polvos de Ti empleados en el estudio de prensado

	Superficie específica [m <sup>2</sup> /g]	Microdureza HV <sub>0.01</sub>	O <sub>TOTAL</sub> wt%	O <sub>V</sub> EQUIVALENTE %wt
<b>Ti – Lote 1</b>	0,09	127	0,319	0,182
<b>Ti – Lote 2</b>	0,1	167	0,343	0,385
<b>Ti – Lote 3</b>	0,05	159	0,250	0,321



**Figura 5.7:** Correlación entre la dureza de los polvos de Ti y el O volumétrico equivalente

La dureza de los polvos es un valor que proporciona una idea del límite elástico de los mismos. Por tanto, la compactabilidad de los polvos, dependiente del límite elástico del material, posee una alta dependencia con el contenido de oxígeno volumétrico equivalente. La Figura 5.8 muestra que existe una excelente correlación entre la densidad relativa de los compactos con el contenido de oxígeno volumétrico equivalente. La extrapolación de los resultados para el Ti puro indica que, en las condiciones de prensado empleadas, la máxima densidad relativa que se obtendría es del 78%. Por cada 0,1% de aumento de  $Ov_{EQ}$  disminuye un 1,5% la densidad relativa.

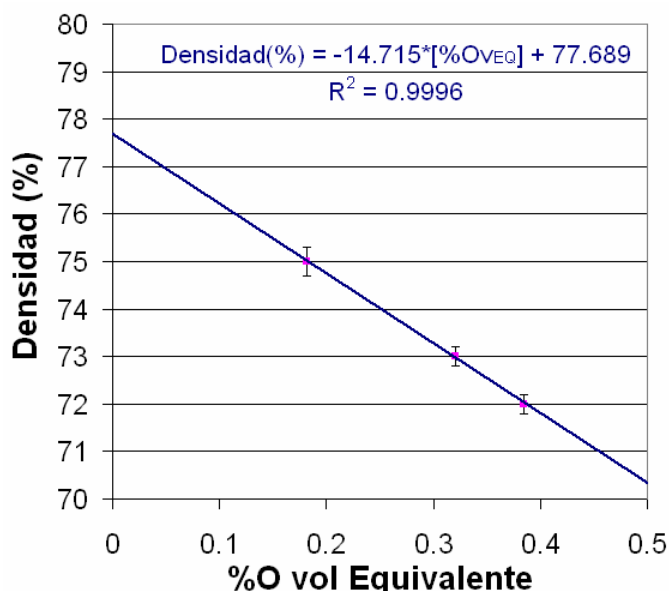


Figura 5.8: Correlación entre la densidad relativa en verde de los compactos de Ti y el oxígeno volumétrico equivalente de los polvos de partida

La presión neta muestra también su dependencia del  $Ov_{EQ}$ , como se muestra en la Figura 5.9, donde se han representado los valores de presión neta para una densidad del 70%. Se observa que la presión neta experimenta un incremento de 40 MPa por cada 0,1% de aumento de  $Ov_{EQ}$ .

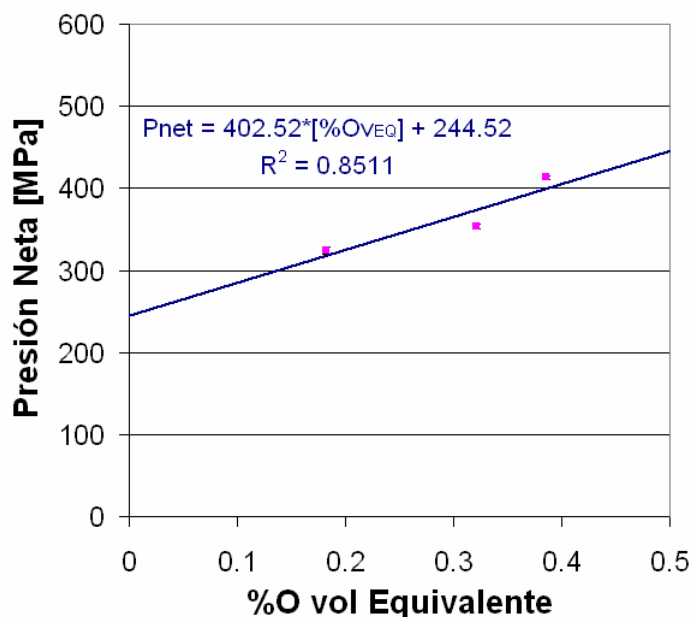
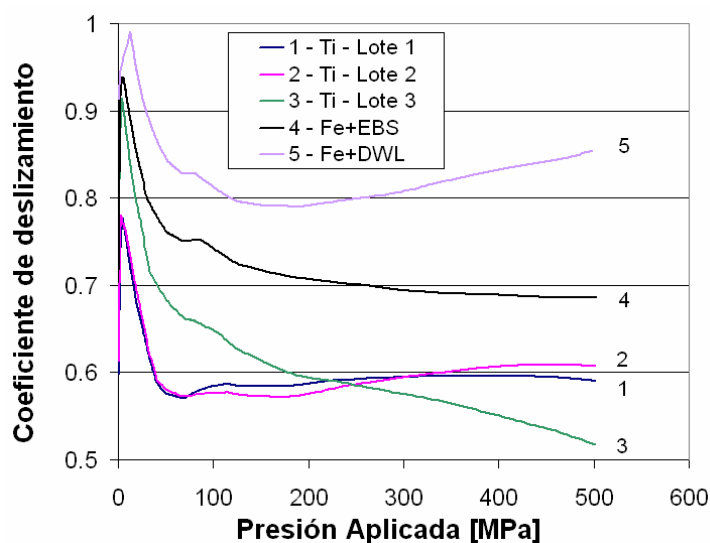


Figura 5.9: Correlación entre la presión neta y el oxígeno volumétrico equivalente para una densidad en verde del 70% en los compactos de Ti

Además de la compactabilidad, el segundo parámetro clave que afecta a la compresibilidad de los polvos es la fricción con las paredes de la matriz. Para estudiarla, se ha evaluado el coeficiente de deslizamiento a lo largo del proceso de compactación de los polvos. En la Figura 5.10 se muestra la variación de los coeficientes de deslizamiento de los distintos polvos en función de la presión aplicada, donde se aprecia que, en todas las curvas, el coeficiente empieza con un valor muy elevado, que posteriormente desciende hasta un rango donde es más estable. El valor inicial corresponde a los primeros instantes de la compactación, donde la fricción con las paredes es muy baja debido a que en ese momento aún existe movimiento de recolocación de las partículas y no se produce apenas transmisión de esfuerzos en la dirección radial.

En un primer análisis se observa que la menor fricción (mayor coeficiente de deslizamiento) se produce en la muestra Fe+DWL, que incluso aumenta ligeramente a medida que aumenta la presión. El polvo Fe+EBS tiene un coeficiente que se estabiliza en torno a 0,7, que es un valor que el fabricante del ‘Powder Testing Center’ (PTC) considera como referencia de un buen comportamiento del lubricante. Los polvos de Ti presentan coeficientes de deslizamiento en todos los casos inferiores a los del Fe. Los lotes 1 y 2 muestran una variación muy parecida del coeficiente de deslizamiento, por lo que se puede considerar que su fricción con las paredes es muy similar. El lote 3, por el contrario, presenta un comportamiento muy diferente, en el que el coeficiente de deslizamiento, lejos de estabilizarse, disminuye a lo largo del proceso de compactación. La disminución progresiva del coeficiente de deslizamiento indica una lubricación inadecuada, produciendo un aumento de la fricción con las paredes de la matriz que puede deteriorar la superficie de las mismas. Los comportamientos de los polvos fueron muy reproducibles, por lo que el deslizamiento presentado para el lote 3 no representa un ensayo aislado, sino que corresponde al comportamiento general de dicho lote.



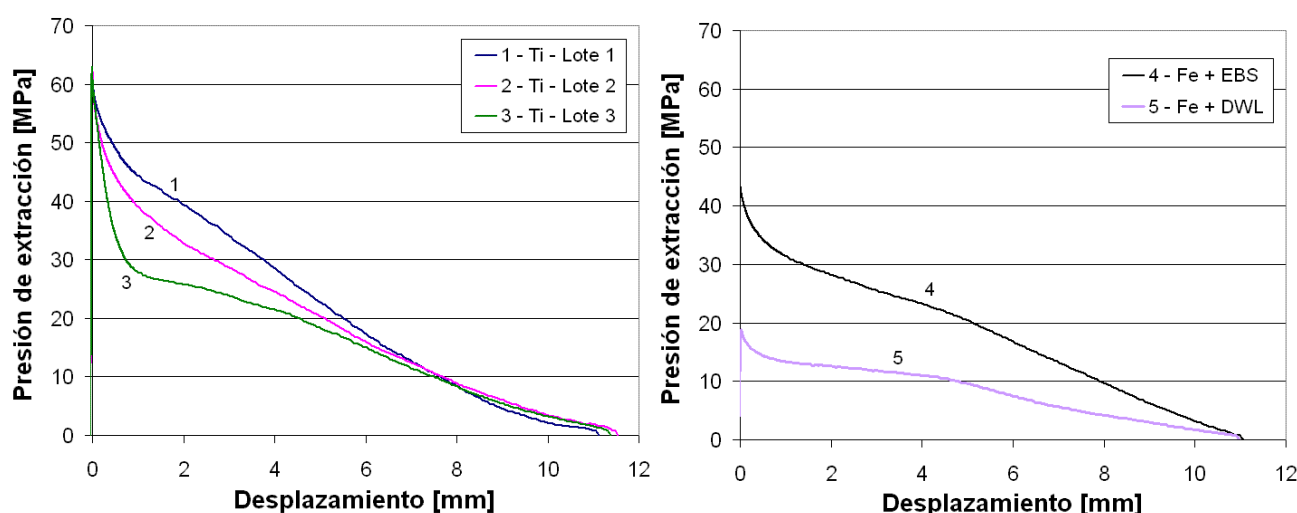
**Figura 5.10:** Curvas de variación del coeficiente de deslizamiento con la presión aplicada para los polvos de Ti y Fe prensados mediante PTC

Para explicar la mayor fricción de las muestras de Ti, se pensó que el alto módulo de Poisson del Ti (0,34) con respecto al del Fe (0,24), podría causar que las fuerzas radiales desarrolladas en los compactos de Ti fueran superiores a las que desarrolla el Fe. Sin embargo, esta hipótesis no parece cierta a la vista de los resultados obtenidos por Hovanski, que ha encontrado mayores esfuerzos medios radiales y menor variación de esfuerzos a lo largo de la altura de los compactos de Fe, en comparación con los compactos de Ti [1].

El bajo coeficiente de deslizamiento de los polvos de Ti puede deberse a la rotura de la capa de óxido superficial de las partículas durante el proceso de compactación, dejando expuestas

superficies de Ti susceptibles de interaccionar con las paredes de la matriz. Las consecuencias de este fenómeno son más acusadas en el lote 3, posiblemente debido a su menor contenido de oxígeno entre los tres lotes. El bajo coeficiente de deslizamiento de los polvos de Ti se ha observado en otros estudios [3], advirtiendo la posibilidad de alcanzar valores cercanos a 0.3, que son susceptibles de producir daños en las paredes de la matriz.

La fricción de los compactos con las paredes de la matriz también se puede evaluar indirectamente durante el proceso de extracción de las piezas en verde. En la Figura 5.11 se muestra la variación de presión de extracción de los compactos durante su proceso de extracción. Dicha presión corresponde a la fuerza necesaria para mover el punzón, dividida por el área del punzón. En todos los casos se observa que inicialmente se desarrolla la presión más elevada antes de iniciarse el movimiento del compacto, y posteriormente la presión necesaria decrece continuamente. Como la longitud del compacto es de aproximadamente 7mm, el compacto comienza a salir de la matriz a partir de un desplazamiento del punzón de unos 4,5mm. En ese punto se observa un ligero cambio de pendiente en las curvas. La presión inicial de extracción en la muestras de Ti es similar en los tres lotes, y en todos los casos mayor que la presión inicial en las muestras de Fe. La muestra de Fe+DWL es la que necesita una menor presión de extracción entre todos los materiales, aproximadamente un 30% de la presión necesaria para extraer las muestras de Ti. Otros autores han observado esfuerzos notablemente mayores para la extracción de Ti con respecto a los del Fe [1].

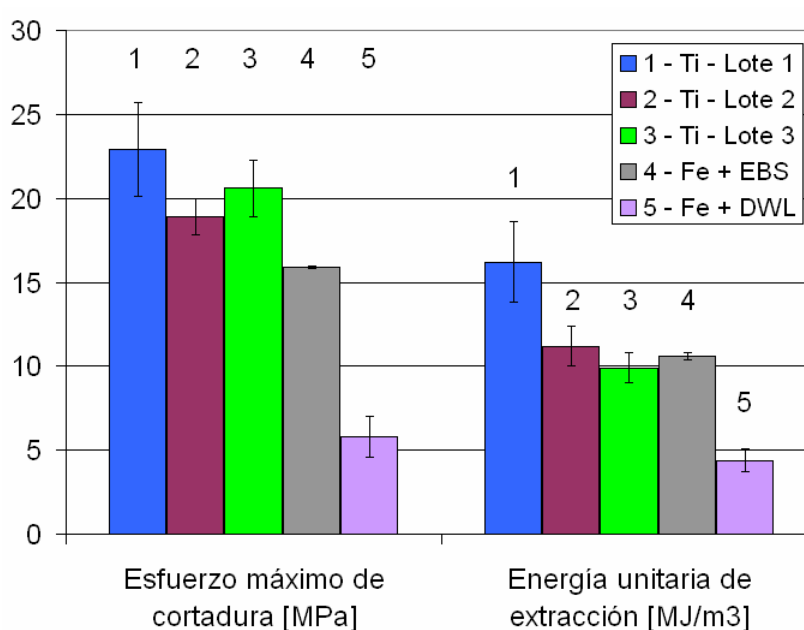


**Figura 5.11: Presión aplicada en el punzón durante la extracción de los compactos de la matriz del PTC.**  
Izquierda: compactos de Ti, Derecha: compactos de Fe

En la Tabla 5.7 se muestran los valores del esfuerzo máximo de cortadura y la energía unitaria de extracción desarrollados durante el proceso de extracción de los compactos. En la Figura 5.12 se muestran estos valores gráficamente. Comparando los lotes de Ti con el Fe lubricado en las mismas condiciones, los esfuerzos de cortadura para el Ti son entre 3 y 4 veces mayores que los desarrollados en el Fe+DWL. El polvo de Ti - Lote 1 desarrolla los mayores esfuerzos y energías de extracción. El Fe+EBS desarrolla esfuerzos y energías similares a los lotes de Ti 2 y 3, a pesar de que el Fe+EBS tiene lubricación interna, menos eficaz que la lubricación de las paredes de la matriz.

**Tabla 5.7: Valores del esfuerzo máximo de cortadura y energía unitaria de extracción medidos en los compactos de Ti y Fe ensayados mediante PTC**

Polvo	Esfuerzo máximo de cortadura [MPa]	Energía unitaria de extracción [MJ/m <sup>3</sup> ]
<b>Ti – Lote 1</b>	22,9 ± 2,8	16,2 ± 2,4
<b>Ti – Lote 2</b>	18,9 ± 1,1	11,2 ± 1,2
<b>Ti – Lote 3</b>	20,6 ± 1,7	9,9 ± 0,9
<b>Fe + EBS</b>	15,9 ± 0,1	10,6 ± 0,2
<b>Fe + DWL</b>	5,8 ± 1,2	4,4 ± 0,7



**Figura 5.12: Representación de los valores de esfuerzo máximo de cortadura y energía unitaria de extracción obtenidos en los compactos de Ti y Fe realizados mediante PTC**

El tercer parámetro que influye en la compresibilidad de los polvos es la recuperación elástica de los compactos una vez extraídos de la matriz (*'springback'*). En la Figura 5.13 se muestra dicha recuperación, medida en la dirección axial, radial, y en volumen. En todos los casos las variaciones de volumen fueron elevadas, principalmente en la dirección axial, lo que contribuye a una alta variación de volumen en los compactos. Las recuperaciones elásticas axiales y radiales del Fe se mueven en torno al 0,1%-0,2%, lo que se traduce en recuperaciones de volumen que siempre son menores al 0,5%. La mayor variación de dimensiones en los compactos de Ti con respecto al Fe, contribuye a la menor compresibilidad del Ti.

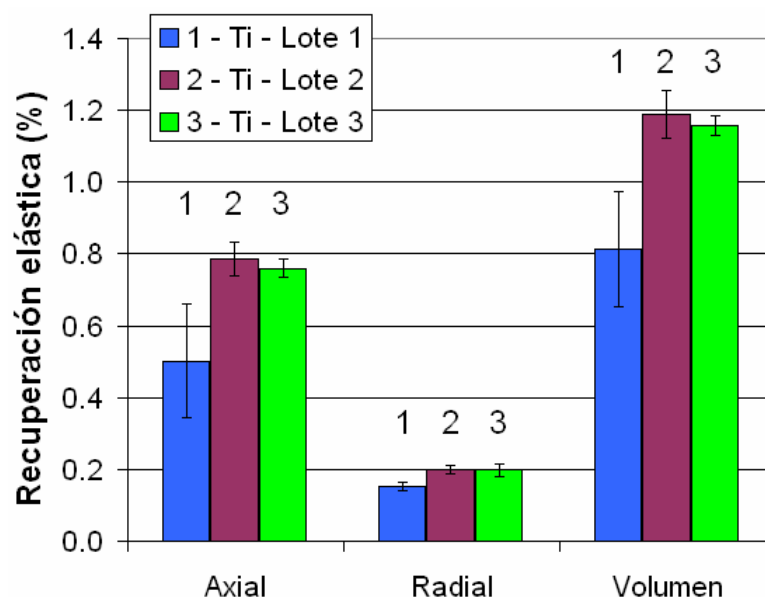


Figura 5.13: Valores de recuperación elástica de los compactos de Ti y Fe tras su extracción de la matriz del PTC

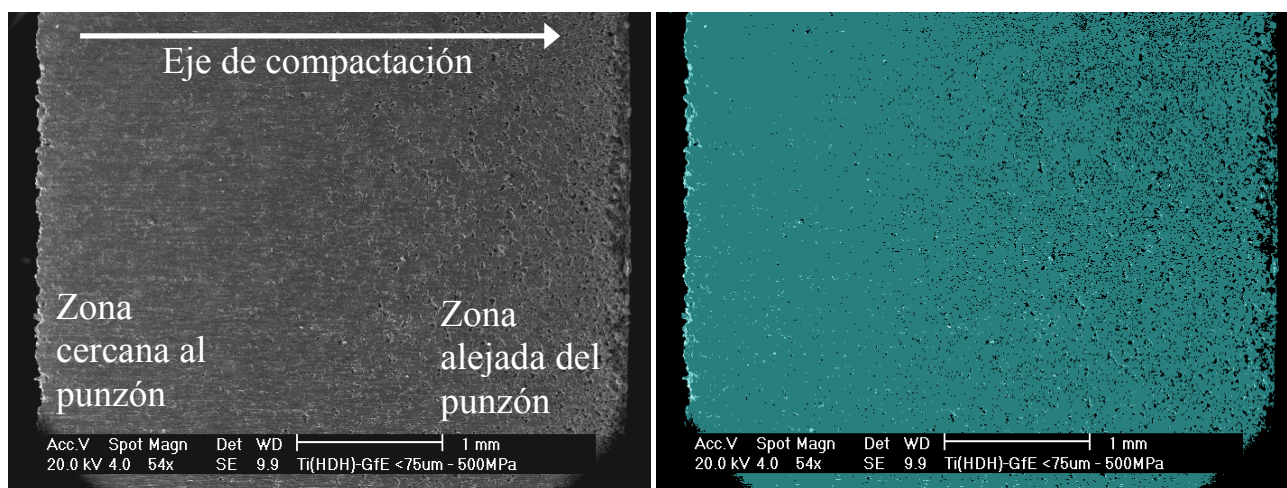
La baja compresibilidad intrínseca de los polvos de Ti, junto a las altas fricciones desarrolladas con las paredes de la matriz y la alta recuperación elástica de los compactos extraídos de la matriz, condicionan el procesado industrial de los polvos de Ti. Por un lado, la baja densidad en verde y la elevada recuperación elástica pueden producir grandes variaciones dimensionales de las piezas durante el proceso de sinterización, perdiendo precisión en las tolerancias dimensionales y pudiendo causar distorsiones geométricas. Por otro lado, las altas fricciones desarrolladas con las paredes de la matriz, dificultan el procesado del material mediante pulvimetalurgia convencional. El control de la pureza del polvo, la selección de materiales adecuados para la matriz de compactación y el desarrollo de lubricantes específicos para Ti, deben ser estudiados para lograr un prensado satisfactorio del Ti, que permita su desarrollo industrial.

### 5.1.2 Prensado convencional

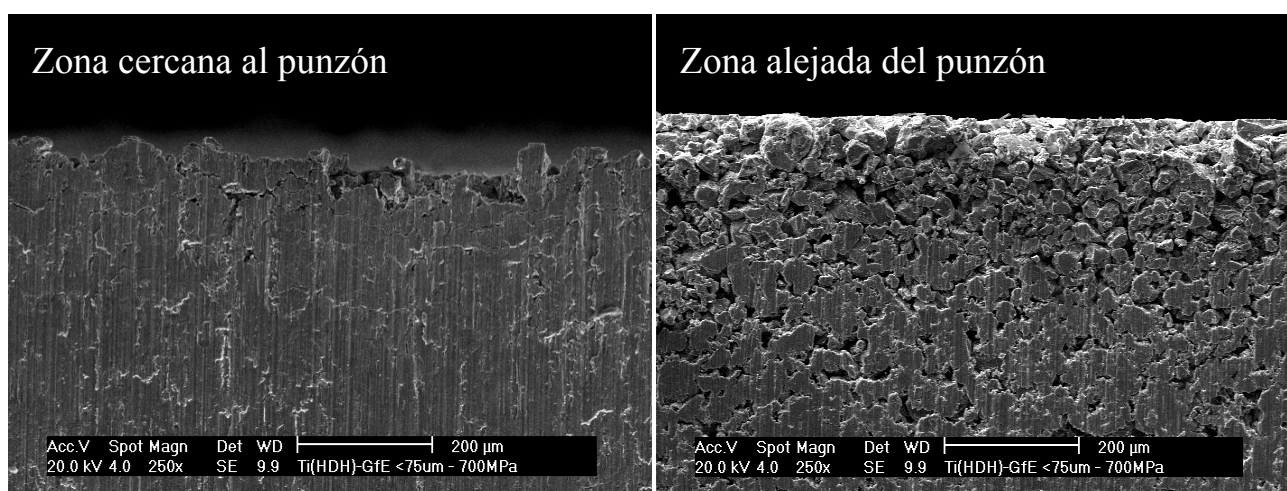
Se ha realizado la compactación de los materiales en prensas uniaxiales de simple y doble efecto, evaluándose la influencia del tipo de prensado y el tipo de polvo base de Ti.

Uno de los principales problemas encontrados, debido al empleo de prensas de simple efecto, fue el gradiente de densidad obtenido en los compactos. En la Figura 5.14 se muestra un compacto prensado a 500MPa, donde se aprecia una gran variación de porosidad a lo largo del eje de compactación. A mayor presión de compactación (700MPa) el gradiente no desaparece (ver Figura 5.15), y el prensado se dificulta por las altas fricciones desarrolladas y por el riesgo de que se produzcan delaminaciones en el material. La baja densidad alcanzada en el prensado, y el gradiente de densidad de los compactos, se manifestarán en la etapa de sinterización de las muestras, que tendrán altas variaciones dimensionales debido a la baja densidad, y presentarán distorsiones dimensionales debido al gradiente de densidad. Por otra parte, la resistencia mecánica de los materiales estará limitada por la porosidad de la zona menos densa.



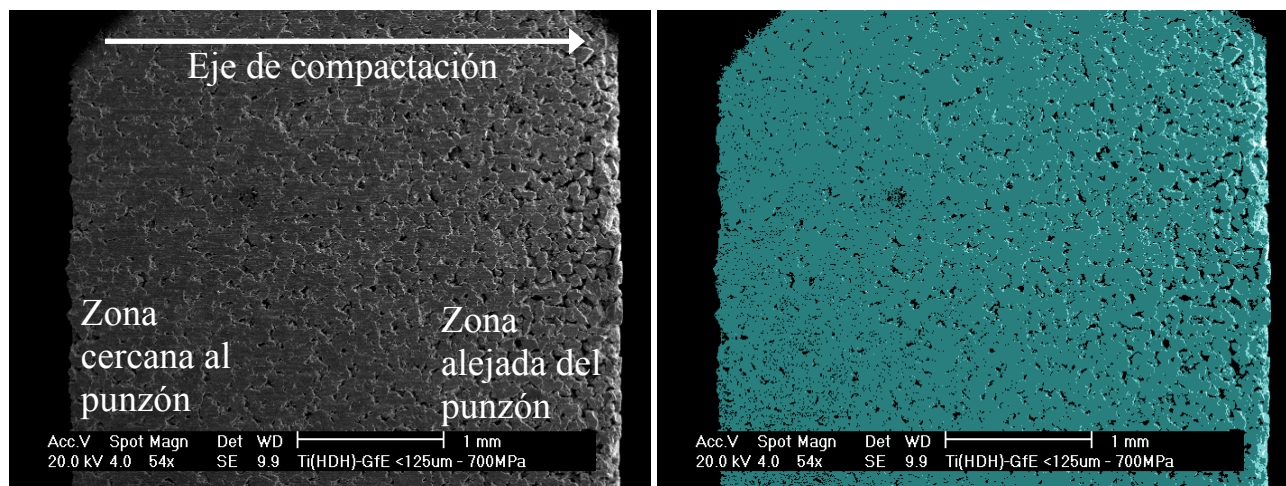


**Figura 5.14:** Superficie exterior de una muestra de Ti - Lote 1 prensada a 500MPa en prensa de simple efecto. Izquierda: imagen SEM en modo SE, Derecha: misma imagen reducida a 4 niveles de gris y coloreada

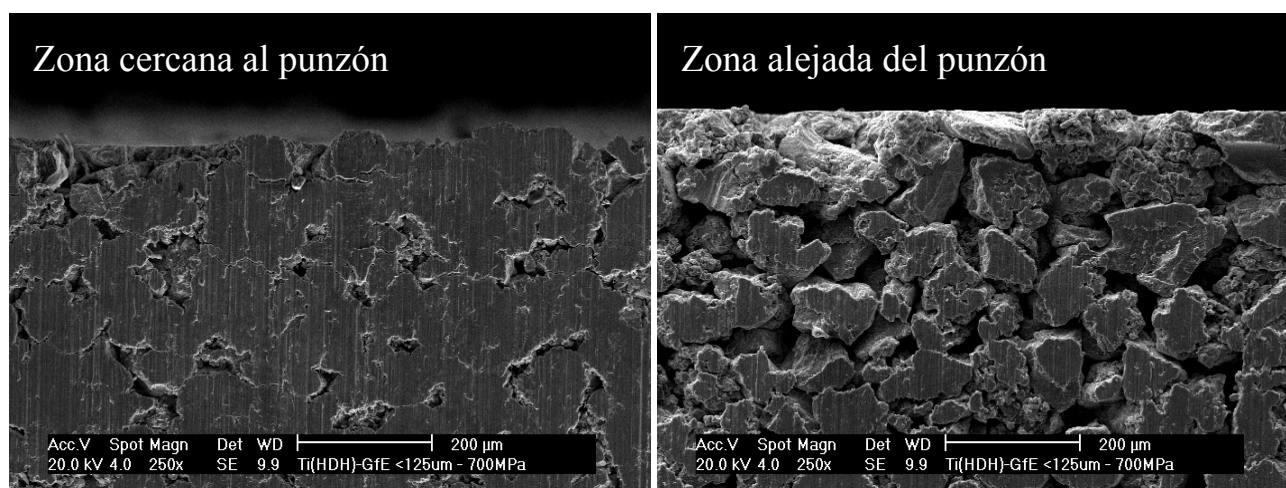


**Figura 5.15:** Detalles de la superficie exterior de una muestra de Ti – Lote 1 prensada a 700MPa en prensa de simple efecto. Izquierda: zona cercana al punzón, Derecha: zona alejada del punzón

El acabado superficial de los materiales no es homogéneo a lo largo del eje de compactación debido al gradiente de densidad. Este efecto es aún más pronunciado cuando se emplean polvos de Ti de mayor tamaño de partícula. En la Figura 5.16 se muestran imágenes del perfil de una muestra de Ti-Lote 3 prensada a 700MPa. En las zonas alejadas del punzón, la porosidad superficial es notable, y con un tamaño de poro excesivamente elevado. El detalle de ambas zonas del perfil se puede observar en la Figura 5.17. Existe una diferencia cualitativa importante en el acabado de las piezas realizadas con el polvo de Ti - Lote 3 (125µm) en comparación con el acabado superficial de las muestras realizadas con polvo de Ti – Lote 1 (75µm) (ver Figura 5.15).



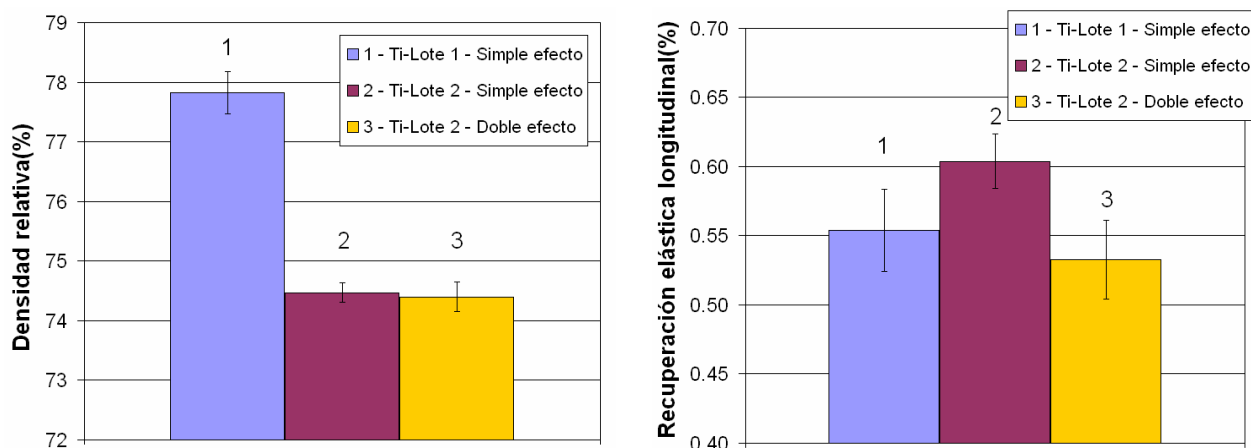
**Figura 5.16:** Superficie exterior de una muestra de Ti - Lote 3 prensada a 700MPa en prensa de simple efecto. Izquierda: imagen SEM en modo SE, Derecha: misma imagen reducida a 4 niveles de gris y coloreada



**Figura 5.17:** Detalles de la superficie exterior de una muestra de Ti - Lote 3 prensada a 700MPa en prensa de simple efecto. Izquierda: zona cercana al punzón, Derecha: zona alejada del punzón

Los lotes de Ti presentaron diferentes valores de densidad independientemente del tipo de prensado. En la Figura 5.18 (izquierda) se muestran los valores de densidad de los compactos de Ti prensados mediante simple y doble efecto. Se observa una gran diferencia de densidad entre los lotes 1 y 2 prensados en las mismas condiciones, por lo que la densidad de los compactos depende claramente del lote de polvo empleado, tal como se estudió con el equipo PTC. Por otra parte, el tipo de prensado no parece tener influencia en la densidad en verde de los compactos, observando densidades similares del lote 2 prensado con simple y doble efecto. Respecto a la recuperación elástica, todos los valores se encuentran entre el 0,53% y el 0,61%. El lote 2 presenta una recuperación elástica mayor que la del lote 1, al igual que ocurre con la recuperación elástica observada en los compactos prensados con PTC. Los materiales prensados con simple efecto presentan mayor recuperación elástica.





**Figura 5.18: Densidad en verde y recuperación elástica de probetas de tracción de Ti prensadas a 500MPa en prensas convencionales de simple y doble efecto**

En general, los principales comportamientos y tendencias encontradas en el estudio de los polvos con el equipo PTC se han reproducido en los materiales conformados en prensa convencional. No obstante, para la misma presión de compactación, se ha observado una menor densidad en verde de los compactos realizados mediante PTC respecto a los realizados en prensa convencional. La diferencia de compresibilidad encontrada se debe a la distinta geometría de las piezas prensadas en los dos casos, con mayor superficie específica de fricción en el caso de los materiales prensados con PTC, lo que produce una menor eficiencia en la transmisión de presión a lo largo del eje de compactación y contribuye a obtener una menor densidad en los compactos. La relación entre las superficies de fricción se detalla en el Capítulo 3: Procedimiento Experimental.

### 5.1.3 Conclusiones parciales

- Los tres lotes de polvo Ti HDH estudiados presentan una compresibilidad significativamente menor que el polvo de Fe atomizado ASC100.29. La baja compresibilidad de los polvos de Ti se puede atribuir a tres causas: la baja compactabilidad (baja compresibilidad intrínseca), el bajo coeficiente de deslizamiento, que implica una mayor pérdida de presión por la fricción del polvo con las paredes, y la alta recuperación elástica de los compactos de Ti extraídos de la matriz.
- Las presiones de extracción, los esfuerzos de cortadura en las paredes de la matriz, y la energía necesaria para la extracción de los compactos de Ti fueron significativamente superiores a las necesarias para la extracción de los compactos de Fe lubricados en las mismas condiciones.
- La compresibilidad encontrada en los tres lotes de polvo de Ti fue muy diferente. Las diferencias en la compresibilidad parecen debidas a las diferencias encontradas en el contenido de oxígeno equivalente medido en el volumen de las partículas, que causa el endurecimiento del polvo, con el consiguiente aumento del límite elástico.

- La selección de polvos de Ti con un bajo nivel de intersticiales parece ser el factor clave para lograr mayores compresibilidades en el polvo. Sin embargo, bajos contenidos de oxígeno podrían ser la causa del aumento de la fricción con las paredes de la matriz, por lo que en esos casos se debe procurar una adecuada lubricación.
- Existe un apreciable gradiente de densidad en las piezas compactadas en prensa de simple efecto. El acabado superficial del perfil de las muestras varía a lo largo de la altura del compacto. El acabado superficial empeora con el empleo de polvo Ti - Lote 3, debido al elevado tamaño de partícula que provoca una excesiva rugosidad en las piezas. El empleo de presiones de compactación de hasta 700MPa no parecen mejorar significativamente el acabado de las superficies respecto al prensado a 500MPa.
- Se ha observado una mayor densidad en verde en las piezas de tracción compactadas en prensas convencionales respecto a las realizadas con PTC. Tal diferencia se debe a la distinta geometría de las piezas prensadas en cada caso, con mayor superficie específica de fricción en el caso de los materiales compactados mediante PTC en comparación con los prensados convencionalmente.
- La densidad de los materiales prensados depende fundamentalmente del lote de polvo, y no parece depender del tipo de prensado (simple o doble efecto). La recuperación elástica de los materiales depende del tipo de prensado, siendo mayor en los materiales prensados con simple efecto.

## 5.2 Materiales Ti-xFe

Se ha estudiado el prensado de las mezclas Ti-xFe realizadas con adiciones de polvos Fe ASC100.29 y Fe carbonilo. Un resumen de las características de los polvos base empleados se muestra en la Tabla 5.8.

**Tabla 5.8: Tamaño y densidad aparente de los polvos base empleados en el estudio de prensado de las mezclas Ti-xFe**

	Tamaño medio [ $\mu\text{m}$ ]	D <sub>10</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	D <sub>50</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	D <sub>90</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	Densidad aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidad aparente relativa(%)
<b>Ti – Lote 2</b>	48	21	47	77	1,589±0,004	35,18±0,09
<b>Fe ASC100.29</b>	97	38	88	169	3,032±0,006	38,57±0,08
<b>Fe Carbonilo</b>	8	3	7	14	3,28±0,02	41,7±0,3

Las mezclas de polvos estudiadas se muestran en la Tabla 5.9. Se estudian las familias de materiales Ti-xFe(ASC100.29) y Ti-xFe(Carbonilo), y se incluye también el material base Ti Lote 2, que es el polvo de Ti empleado en todas las mezclas. Se ha realizado la lubricación de las paredes de la matriz, sin emplear lubricantes internos en ningún polvo. Mediante la comparación de las familias mostradas en la tabla, se ha podido estudiar la influencia del contenido de Fe en las mezclas y la influencia del tamaño de partícula de las adiciones en la etapa de prensado.

Tabla 5.9: Familias de materiales consideradas para el análisis del prensado de los materiales Ti-xFe

<i>Familia</i>		<i>Aleación</i>	<i>Estudio</i>
<b>1</b>	<b>Ti HDH (material base)</b>	Ti – Lote 2	Polvo base de referencia
<b>2</b>	<b>Ti-xFe(ASC100.29)</b>	Ti – 1%Fe (ASC100.29)	Influencia del contenido de hierro en la aleación.
		Ti – 3%Fe (ASC100.29)	
		Ti – 5%Fe (ASC100.29)	
		Ti – 7%Fe (ASC100.29)	
<b>3</b>	<b>Ti-xFe(Carbonilo)</b>	Ti – 1%Fe (Carbonilo)	Influencia del tamaño de partícula de las adiciones.
		Ti – 3%Fe (Carbonilo)	
		Ti – 5%Fe (Carbonilo)	
		Ti – 7%Fe (Carbonilo)	

### 5.2.1 Estudio mediante PTC

En la Figura 5.19 se han representado las curvas de compresibilidad para los materiales Ti-xFe. A la izquierda se muestran las curvas para las mezclas realizadas con adiciones de Fe ASC100.29, donde se observa que las curvas correspondientes a las distintas composiciones 1%, 3%, 5% y 7% solapan, por lo que no se aprecia variación de la compresibilidad con el contenido de Fe ASC100.29. En la imagen de la derecha se muestran las curvas de compresibilidad para las mezclas realizadas con adiciones de Fe carbonilo. En este caso sí se observa que las curvas se desplazan hacia la izquierda a medida que aumenta el contenido de Fe, mejorando ligeramente la compresibilidad del polvo con el contenido de Fe carbonilo. Las densidades en verde alcanzadas en los materiales prensados a 500MPa se muestran en la Figura 5.20. Se observa que los valores de densidad no siguen una tendencia con el contenido de Fe, y que existe una considerable desviación típica en los resultados. Teniendo en cuenta dicha variabilidad, se puede afirmar que las adiciones de polvo Fe ASC100.29 no afectan a la densidad en verde de los materiales, mientras que las adiciones de Fe carbonilo contribuyen a aumentar la densidad en todos los casos, sin observarse ninguna tendencia con el contenido de Fe.

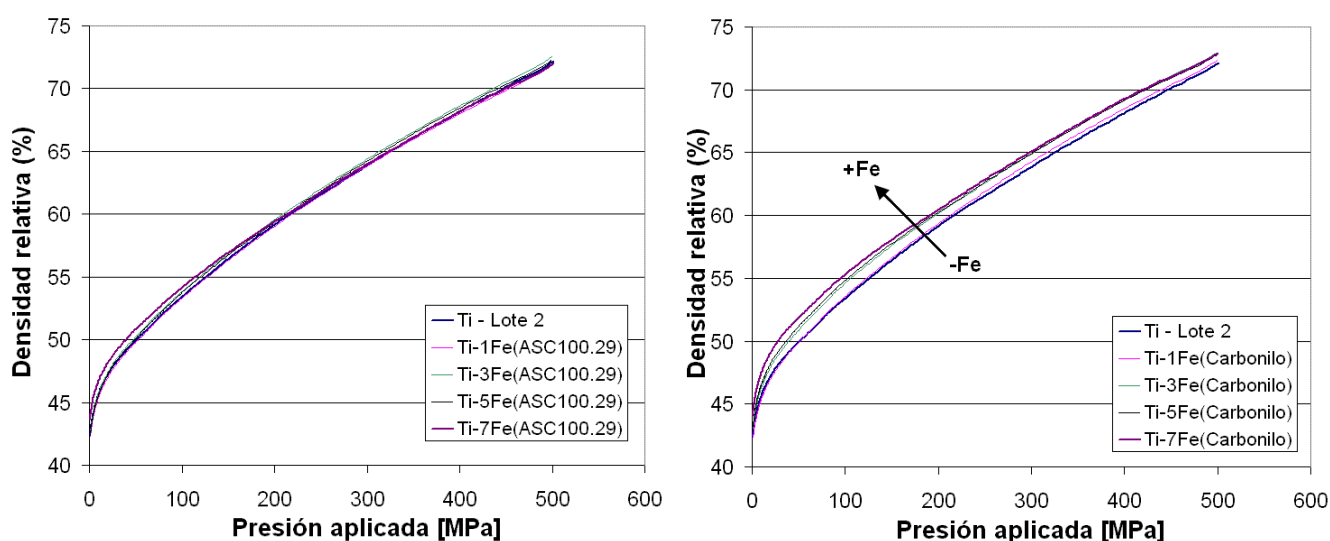
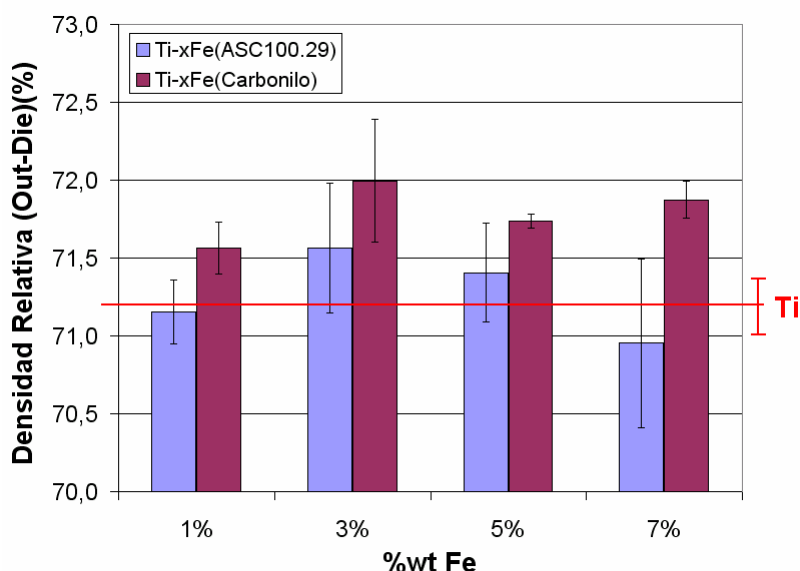


Figura 5.19: Curvas de compresibilidad obtenidas para las mezclas Ti-xFe.  
Izquierda: Ti-xFe(ASC100.29), Derecha: Ti-xFe(Carbonilo)



**Figura 5.20: Densidad relativa en verde obtenida para los compactos Ti-xFe**

Con el objetivo de explicar la diferente compresibilidad de las mezclas se han analizado los tres factores clave que afectan a la misma: compactabilidad, fricción con las paredes, y recuperación elástica tras la compactación.

Para evaluar la compresibilidad intrínseca del polvo (compactabilidad), en la Tabla 5.10 se muestran algunos parámetros del prensado para los compactos analizados a una densidad relativa del 70%. Los datos de presión aplicada y presión neta se representan gráficamente en la Figura 5.21. Respecto a la presión aplicada, se observa que los materiales realizados con adiciones de Fe ASC100.29, necesitan una mayor presión que los realizados con Fe carbonilo, lo que justifica la mayor compresibilidad de las mezclas realizadas con Fe carbonilo. Sin embargo, observando la presión neta aplicada, las diferencias entre las mezclas realizadas con Fe ASC100.29 y con Fe carbonilo, en general no son tan acusadas, indicando que la compactabilidad de las mezclas es similar para ambas adiciones. Para evaluar la influencia de la fricción con las paredes, en la Figura 5.22 se muestran los coeficientes de deslizamiento de las mezclas promediados entre 100-500MPa. Se observa que las mezclas realizadas con Fe carbonilo, tienden a aumentar el coeficiente de deslizamiento medio con el contenido de Fe, mientras que las mezclas con Fe ASC100.29 no varían su coeficiente de deslizamiento con respecto al del material base. Por tanto, el coeficiente de deslizamiento puede estar jugando un papel dominante en la compresibilidad de las mezclas.

Tabla 5.10: Selección de parámetros de prensado para una densidad relativa del 70% en los compactos Ti-xFe

	%wt Fe	Densidad relativa	Presión aplicada [MPa]	Presión neta [MPa]	Coefficiente de deslizamiento
<b>Ti – Lote 2</b>	0%	70%	453±5	373±2	0,62±0,02
<b>Ti-xFe(ASC100.29)</b>	1%	70%	450±6	363±2	0,59±0,02
	3%	70%	438±10	352±4	0,58±0,05
	5%	70%	443±8	361±4	0,60±0,05
	7%	70%	453±14	364±6	0,58±0,07
<b>Ti-xFe(Carbonilo)</b>	1%	70%	438±3	358±2	0,61±0,01
	3%	70%	425±7	353±3	0,63±0,04
	5%	70%	425±2	359±4	0,66±0,01
	7%	70%	423±1	357±4	0,65±0,02

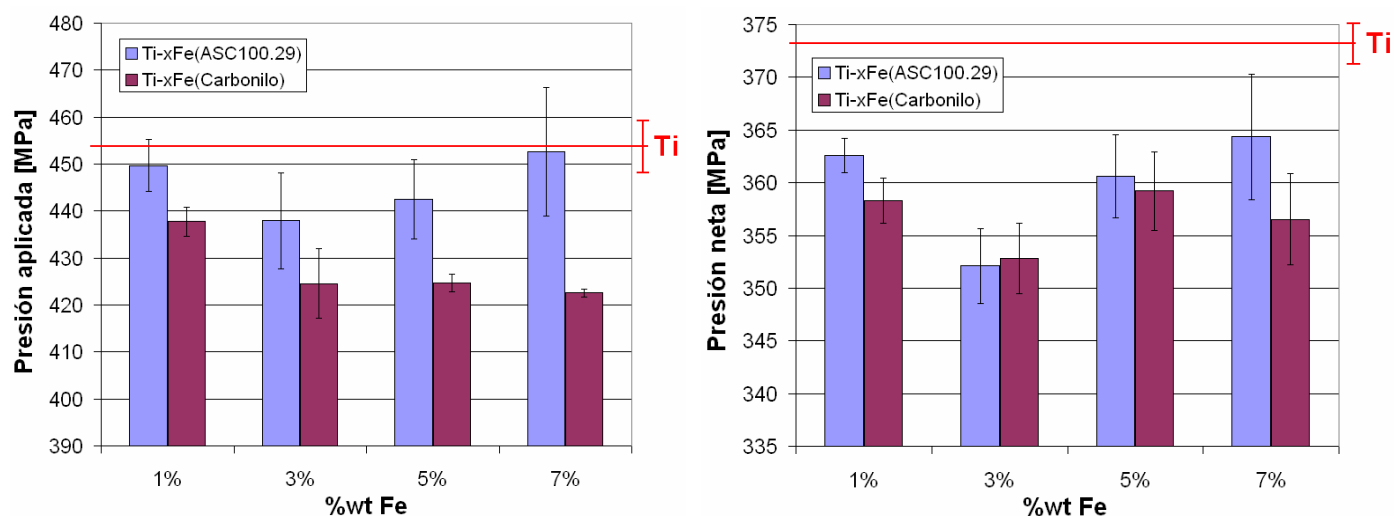


Figura 5.21: Presión aplicada y presión neta necesarias en las mezclas Ti-xFe para alcanzar una densidad relativa del 70% en los compactos

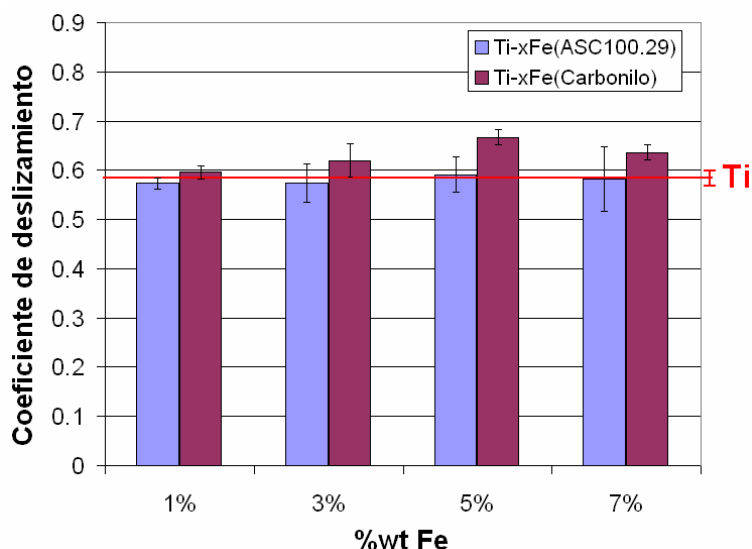


Figura 5.22: Coeficientes de deslizamiento promediados en el intervalo 100-500MPa para las mezclas Ti-xFe

Para analizar en detalle la influencia del coeficiente de deslizamiento en la compresibilidad de las mezclas, en la Figura 5.23 se ha representado la variación de los mismos durante el proceso de compactación. En la figura izquierda se observa que el deslizamiento de las mezclas realizadas con adiciones de Fe ASC100.29 se estabiliza entre valores de 0,55 y 0,60, siempre en torno al material de Ti base y sin presentar ninguna tendencia con el contenido de Fe. Respecto a las adiciones de Fe carbonilo, la imagen derecha muestra que, por lo general, las curvas se estabilizan por encima de la curva correspondiente a la del material de Ti base, indicando que el Fe carbonilo disminuye la fricción del polvo base con las paredes de la matriz. Los coeficientes de deslizamiento de las mezclas con Fe carbonilo se estabilizan entre 0,60 y 0,65 para contenidos superiores al 3% de Fe. Por tanto, la menor fricción con las paredes, demostrada por los mayores valores del coeficiente de deslizamiento, contribuye a la mayor compresibilidad de las mezclas realizadas con Fe carbonilo respecto a las mezclas realizadas con Fe ASC100.29 y respecto al polvo de Ti base.

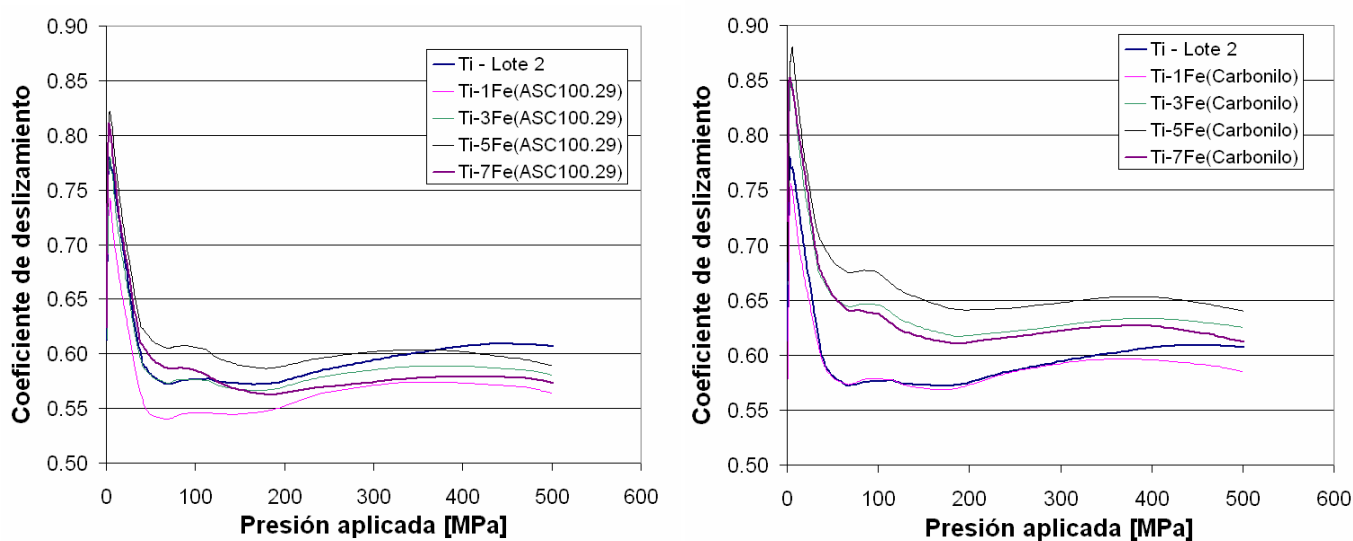


Figura 5.23: Curvas de variación del coeficiente de deslizamiento para las mezclas Ti-xFe  
Izquierda: adiciones de Fe ASC100.29, Derecha: adiciones de Fe carbonilo

El efecto ‘lubricante’ que proporciona el Fe carbonilo sobre el polvo de Ti es más evidente durante la extracción de los compactos de la matriz. La Figura 5.24 muestra el esfuerzo de cortadura máximo y la energía unitaria necesaria para la extracción de los compactos Ti-xFe. El esfuerzo máximo de cortadura y la energía de extracción no muestran ninguna tendencia con el contenido de Fe ASC100.29, mientras que sí se aprecia una clara disminución del esfuerzo y de la energía unitaria a medida que aumenta el contenido de Fe carbonilo.

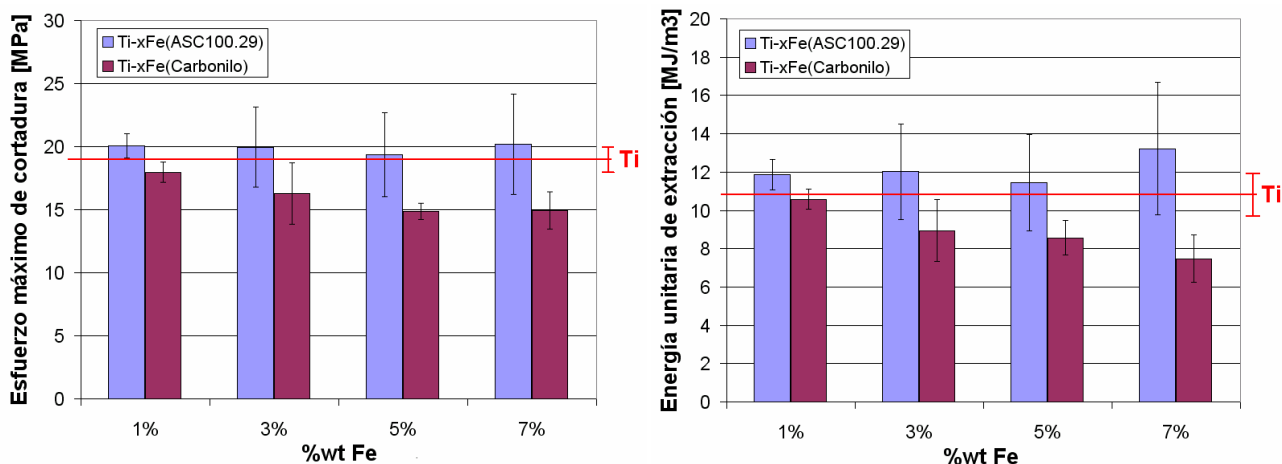


Figura 5.24: Esfuerzo máximo de cortadura y energía unitaria de extracción de los compactos Ti-xFe

Si se representan las curvas de presión de extracción de los compactos (ver Figura 5.25), se observa que para los materiales realizados con adiciones de Fe ASC100.29 las curvas se sitúan en torno a la curva correspondiente al material base, no mostrando ninguna tendencia con el contenido de Fe. Por el contrario, las curvas de los materiales realizados con Fe carbonilo necesitan menores presiones de extracción a medida que aumenta el contenido de Fe.

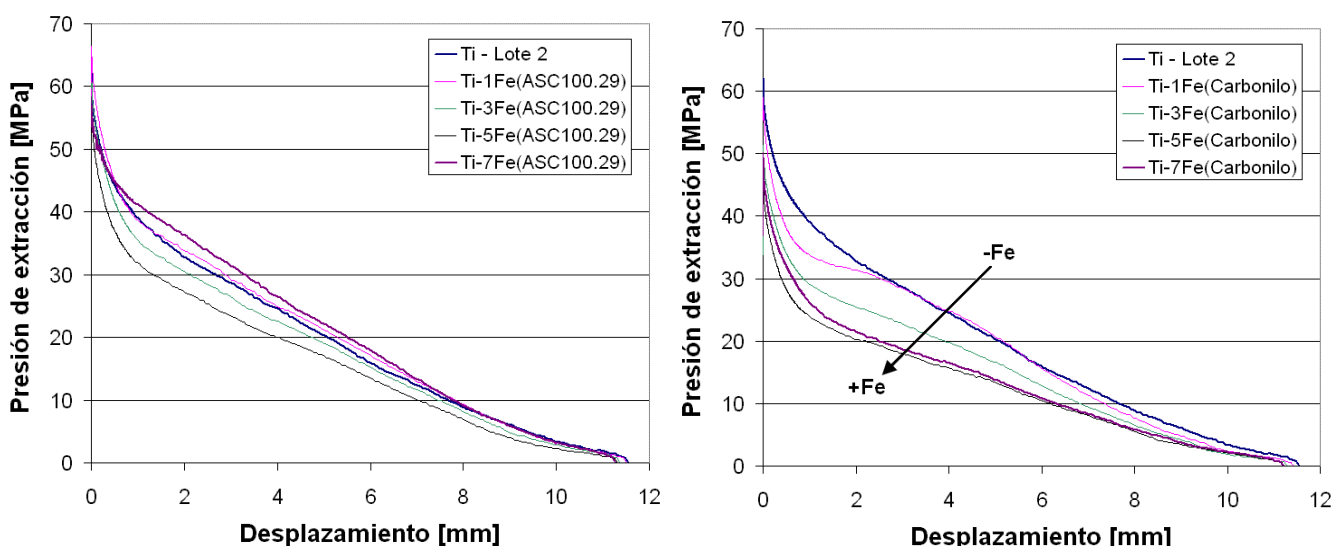


Figura 5.25: Curvas de variación de la presión de extracción durante la extracción de los compactos Ti-xFe. Izquierda: adiciones de Fe ASC100.29, Derecha: adiciones de Fe carbonilo

Con estos datos se puede plantear que la adición de Fe carbonilo actúa sobre la fricción del polvo con las paredes de la matriz, aumentando el deslizamiento y disminuyendo las fuerzas y energías necesarias para extraer los compactos. Debido al pequeño tamaño de las partículas de Fe carbonilo, éstas presentan una alta superficie específica, por lo que los puntos de contacto polvo-matriz se maximizan con el uso de este polvo. Debido a la naturaleza reactiva del Ti, éste tiende

a reaccionar con las superficies de la matriz, por lo que la adición de partículas de Fe con una gran superficie específica, proporciona contactos con la matriz donde la interacción no es tan fuerte como la del Ti, por lo que las fricciones desarrolladas durante el proceso de compactación disminuyen notablemente.

Para evaluar el efecto de la superficie de Fe en la fricción de las mezclas, la Tabla 5.11 reúne los datos de superficie específica de los polvos base de Ti y Fe. A partir de estos datos, se puede calcular el porcentaje de superficie de Fe en la mezcla para cada composición y tipo de adición, que se muestra en la Tabla 5.12.

**Tabla 5.11: Superficie específica de los polvos de Ti y Fe**

	Superficie específica	
	[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ]
<b>Ti – Lote 2</b>	0,1	0,45
<b>Fe ASC100.29</b>	0,02	0,16
<b>Fe Carbonilo</b>	0,2	1,57

**Tabla 5.12: Contribución de superficie de Fe respecto al total en las mezclas de polvo Ti-xFe**

	%wt Fe	%Superficie Fe
<b>Ti-xFe(ASC100.29)</b>	1%	0,20%
	3%	0,61%
	5%	1,04%
	7%	1,48%
<b>Ti-xFe(Carbonilo)</b>	1%	1,98%
	3%	5,83%
	5%	9,52%
	7%	13,08%

En la tabla anterior se observa que, para un mismo contenido de Fe, las adiciones de Fe carbonilo introducen mucha más superficie de Fe a la mezcla que las adiciones de Fe ASC100.29. La baja aportación de superficie del Fe ASC100.29 hace que no se aprecie la influencia del contenido de Fe ni en el deslizamiento ni en la fricción de sus mezclas.

Agrupando los datos de ambos tipos de adición se ha representado la Figura 5.26, que muestra las correlaciones del porcentaje de superficie de Fe con el coeficiente de deslizamiento, el esfuerzo máximo de cortadura, y la energía unitaria de extracción. Se observa una tendencia creciente del coeficiente de deslizamiento, así como tendencias decrecientes del esfuerzo máximo de extracción y de la energía unitaria de extracción en función de dicha superficie.

Se observa además que los datos ajustan bien las tendencias tanto para bajos porcentajes de superficie de Fe (datos tomados de las mezclas con Fe ASC100.29), como para altos porcentajes de superficie (datos tomados de las mezclas con Fe carbonilo). El coeficiente de deslizamiento muestra un peor ajuste, quizá por la variabilidad que introduce la lubricación de pared.



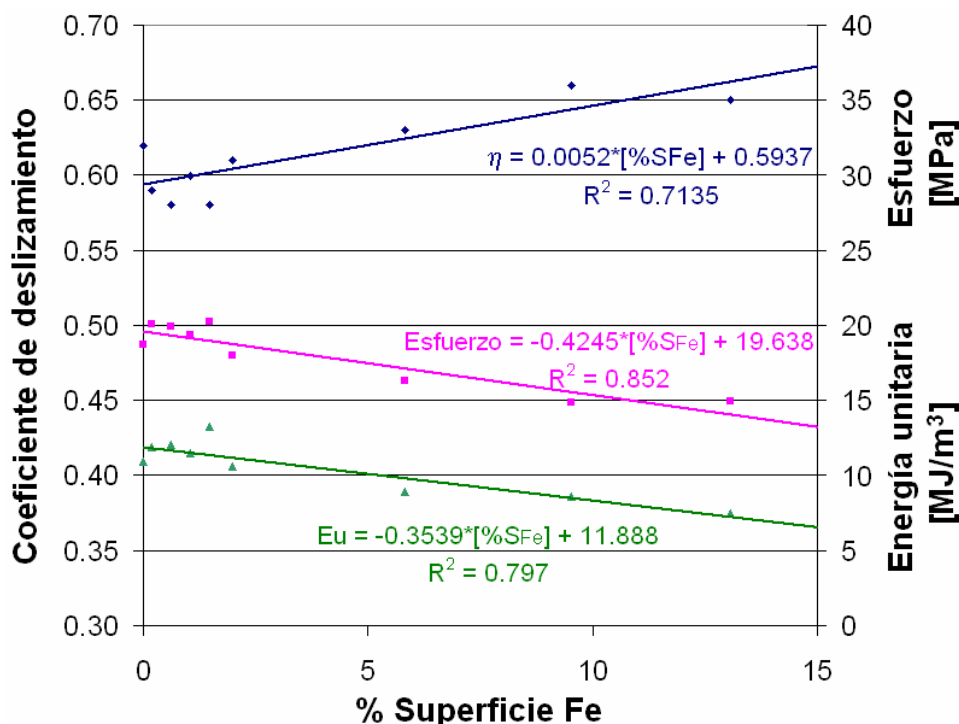


Figura 5.26: Correlaciones del coeficiente de deslizamiento, el esfuerzo máximo de cortadura y la energía unitaria de extracción de los materiales Ti-xFe con el % de superficie de Fe

El tercer parámetro que explica la compresibilidad de los polvos es la recuperación elástica de los compactos cuando se extraen de la matriz (*'springback'*). En la Figura 5.27 se han representado las recuperaciones elásticas en las direcciones axial (izquierda) y radial (derecha) de los materiales Ti-xFe. En todos los casos la recuperación elástica axial de los materiales Ti-xFe es mayor que la del material base. Los materiales realizados con Fe carbonilo presentan valores ligeramente superiores a los realizados con Fe ASC100.29. Respecto a la recuperación elástica radial, las mezclas presentan valores muy similares al del material base, ligeramente crecientes con el contenido de Fe carbonilo, y prácticamente constantes con el contenido de Fe ASC100.29 (excepto en los materiales con un 7% de Fe). La recuperación elástica medida en volumen se muestra en la Figura 5.28, donde se observan valores superiores para los materiales realizados con Fe carbonilo respecto a los realizados con Fe ASC100.29, y en todos los casos mayores a la recuperación elástica del material base.

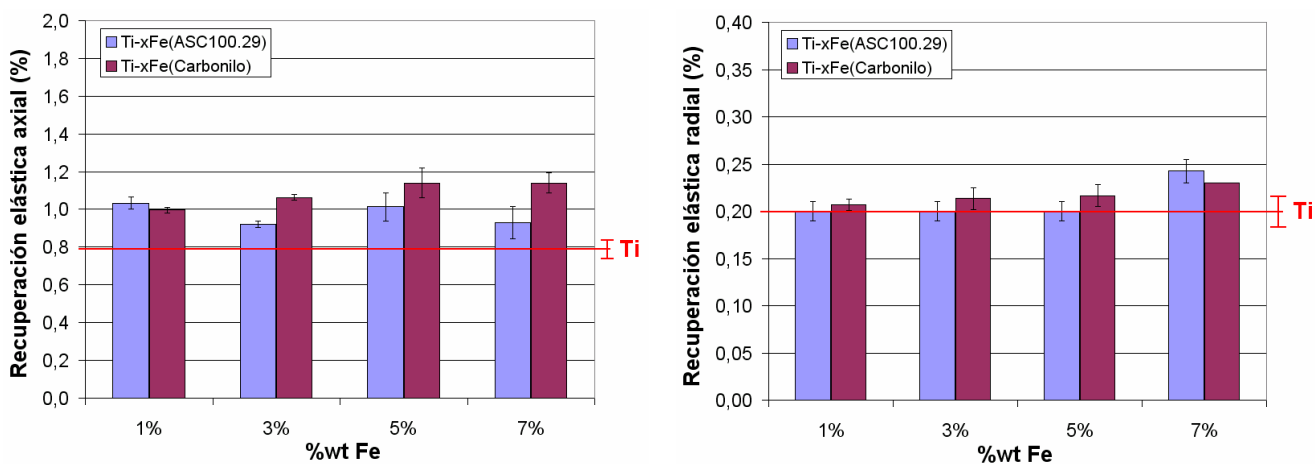


Figura 5.27: Recuperación elástica axial y radial de los compactos Ti-xFe prensados mediante PTC

Se puede afirmar que la recuperación elástica en volumen ha sido igual para todos los compactos Ti-xFe realizados con adiciones de Fe ASC100.29, sin presentar tendencia con respecto al contenido de Fe. Por el contrario, en las muestras realizadas con adiciones de Fe carbonilo sí parece existir un aumento de la recuperación elástica de volumen con el contenido de Fe de la mezcla.

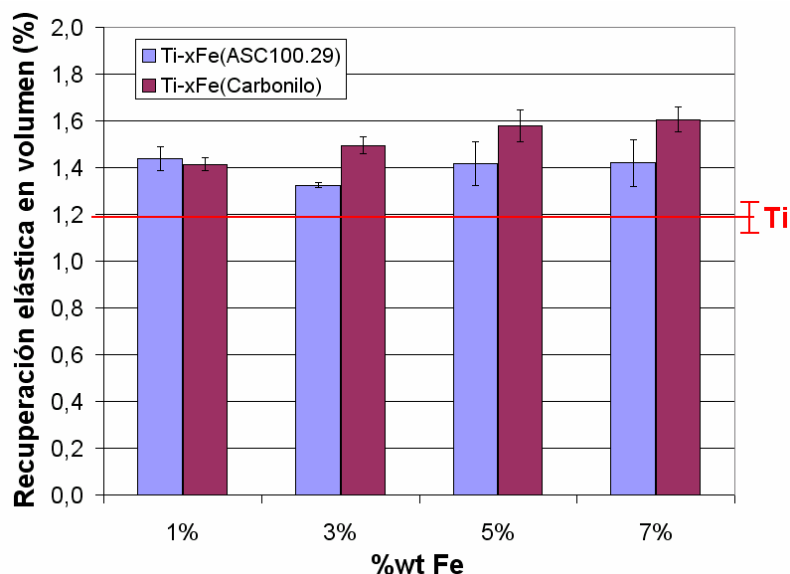


Figura 5.28: Recuperación elástica en volumen de los compactos Ti-xFe prensados mediante PTC

Debido a la geometría cilíndrica de los compactos, la recuperación elástica de volumen está más influenciada por la recuperación elástica axial que por la recuperación elástica radial. Para cuantificar la contribución de las variaciones axiales y radiales sobre la variación de volumen, se ha linealizado este último mediante el siguiente desarrollo:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h$$

$$\Delta V = \left[ \frac{\partial V}{\partial r} \right]_{h=cte} \cdot \Delta r + \left[ \frac{\partial V}{\partial h} \right]_{r=cte} \cdot \Delta h$$

$$\Delta V = 2 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot h_0 \cdot \Delta r + \pi \cdot r_0^2 \cdot \Delta h = \Delta V_r + \Delta V_h$$

Donde,

V es el volumen del cilindro

‘r’ el radio

‘r<sub>0</sub>’ el radio inicial

‘h’ la altura

‘h<sub>0</sub>’ la altura inicial

ΔV<sub>r</sub> representa la contribución radial en la variación de volumen

ΔV<sub>h</sub> representa la contribución axial.

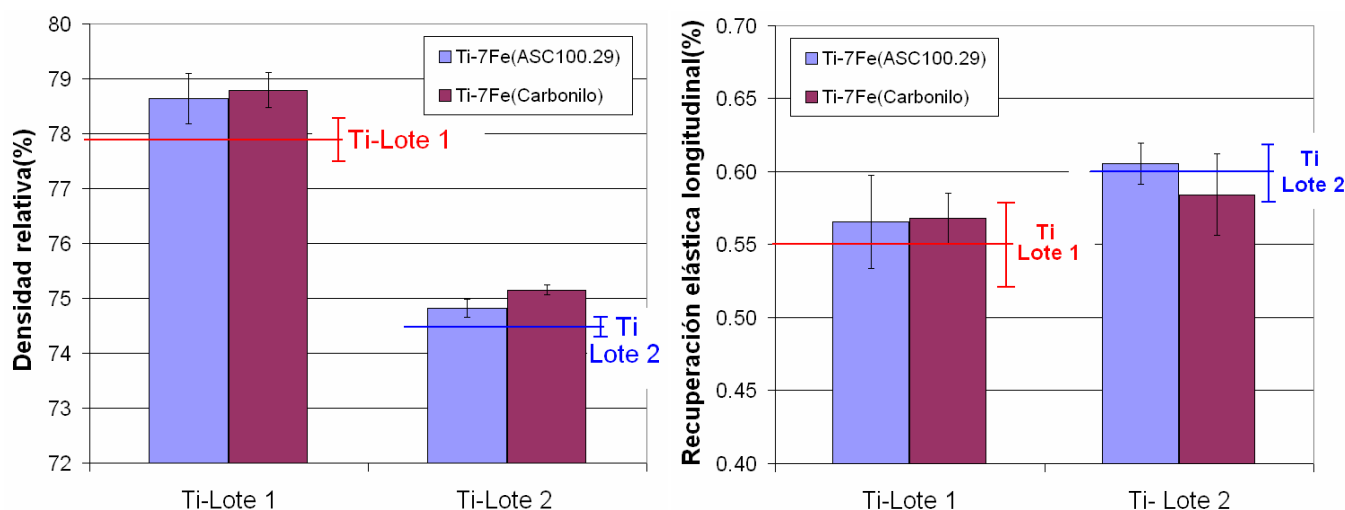
Dividiendo las contribuciones axial y radial:

$$\frac{\Delta V_h}{\Delta V_r} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta h(\%)}{\Delta r(\%)}$$

Particularizando para un  $\Delta r \approx 0.2\%$  y un  $\Delta h \approx 1\%$ , se tiene que  $\Delta V_h \approx 2,5 \Delta V_r$ . Por tanto la contribución axial sobre la variación de volumen es aproximadamente 2,5 veces superior a la contribución radial, lo que justifica la similitud de tendencias encontradas entre la recuperación elástica axial de los materiales y la recuperación en volumen.

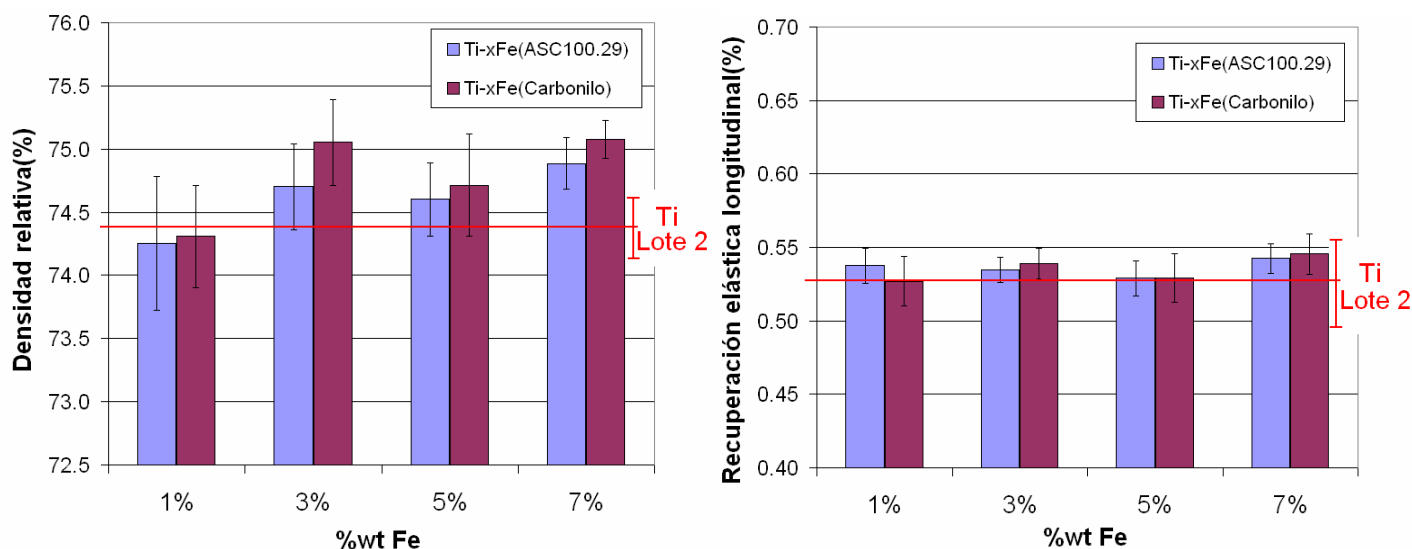
## 5.2.2 Prensado convencional

El estudio mediante prensado convencional de las mezclas Ti-xFe ha permitido evaluar la influencia del tipo de polvo de Ti base en la compresibilidad de las mezclas. En la Figura 5.29 se presenta la densidad en verde obtenida en muestras Ti-7Fe realizadas con Fe ASC100.29 y Fe Carbonilo, prensadas en una prensa de simple efecto a 500MPa con los polvos base lotes 1 y 2. Se observa claramente que el factor dominante en la compresibilidad de las mezclas es el lote de polvo de Ti, mientras que el tipo de adición Fe ASC100.29 ó Fe Carbonilo apenas influye en la densidad en verde. Para las mezclas realizadas con ambos polvos de Ti base, se observa un ligero aumento de densidad con la introducción de ambos tipos de adición de Fe. Respecto a la recuperación elástica de los materiales, la Figura 5.29 derecha muestra que las adiciones de Fe no modifican la recuperación elástica de los lotes 1 y 2, al igual que ocurría con la recuperación elástica radial de las muestras estudiadas mediante PTC.



**Figura 5.29: Densidad en verde y recuperación elástica de probetas de tracción Ti-7Fe, fabricadas con distinto lote de Ti base, prensadas con simple efecto a 500MPa**

Para determinar la influencia del contenido de Fe en el prensado de los compactos, la Figura 5.30 muestra la densidad y recuperación elástica de los materiales Ti-xFe fabricados con el polvo base Ti - Lote 2 y compactados en prensa de doble efecto a 500MPa. Se aprecia que, a partir de un 3% de Fe, los materiales incrementan su densidad con respecto al polvo de Ti base. Sin embargo, no se observa una tendencia clara con el contenido de Fe para ninguna de las adiciones Fe ASC100.29 y Fe carbonilo. Respecto a la recuperación elástica de los materiales, no se advierte dependencia con el contenido de Fe ni con el tipo de adición.



**Figura 5.30: Densidad en verde y recuperación elástica de probetas de tracción Ti-xFe, fabricadas con Ti-Lote 2, prensadas con doble efecto a 500MPa**

La diferencia de densidad entre los compactos realizados con Fe ASC100.29 y Fe carbonilo, no es tan evidente en los materiales prensados convencionalmente, como lo es en los materiales prensados con PTC. La geometría de las probetas de tracción compactadas convencionalmente, tiene una superficie específica de fricción menor que las muestras prensadas con PTC (ver procedimiento experimental en el Capítulo 3). Como se ha visto, la introducción de Fe carbonilo mejora la compresibilidad debido a que produce un aumento del coeficiente de deslizamiento, por lo que, en muestras con una menor superficie específica de rozamiento, el Fe carbonilo participa en menor grado en la mejora de densidad.

Por tanto, para aumentar la compresibilidad de las mezclas, es fundamental actuar sobre la compactabilidad del polvo, ya que la mejora del deslizamiento se aprecia en piezas con gran superficie específica, mientras que tiene poca influencia en piezas con poca superficie específica.

### 5.2.3 Conclusiones parciales

- La compresibilidad de las mezclas realizadas con polvo de Fe carbonilo es mayor que la de las muestras realizadas con polvo de Fe ASC100.29. Las curvas de compresibilidad no varían con el contenido de Fe ASC100.29, mientras que se desplazan hacia mayores densidades y menores presiones a medida que aumenta el contenido de Fe Carbonilo.
- La compresibilidad intrínseca (compactabilidad) de las mezclas no depende de la cantidad ni del tipo de adición de Fe (ASC100.29 o Carbonilo).
- El coeficiente de deslizamiento es el parámetro clave que determina la mayor compresibilidad de las mezclas realizadas con Fe carbonilo. La alta superficie específica de las partículas de Fe carbonilo proporciona una alta densidad de puntos de contacto con las paredes de la matriz, limitando los contactos del Ti con las mismas, y disminuyendo de esta manera la fricción del polvo con la matriz. Las mezclas realizadas con Fe carbonilo tienen un coeficiente de deslizamiento medio mayor al del material de Ti base,

que tiende a aumentar con el contenido de Fe. Las mezclas realizadas con ASC100.29 no varían su coeficiente de deslizamiento respecto al del material base.

- El esfuerzo máximo de cortadura y la energía unitaria de extracción de los compactos disminuyen a medida que aumenta el contenido de Fe carbonilo, mientras que para las adiciones de Fe ASC100.29 permanecen constantes en valores ligeramente superiores al del material base.
- La recuperación elástica en volumen de los compactos prensados con PTC aumenta en todas las mezclas respecto a la del material base, presentando tendencia ascendente a medida que aumenta el contenido de Fe carbonilo y siendo independiente del contenido de Fe ASC100.29. Tal tendencia no se aprecia en los materiales compactados en prensa convencional.
- La mejora de compresibilidad por el aumento del deslizamiento, no es eficiente en compactos con geometrías con poca superficie específica de fricción. Por tanto, es fundamental actuar sobre la compactabilidad del polvo base para aumentar la compresibilidad de las mezclas.

### 5.3 Materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe

Mediante el estudio del prensado de las mezclas Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe se pretende analizar la influencia del tipo de adición de Fe, incluyendo Fe elemental, ferroaleaciones y aceros inoxidable, así como estudiar la influencia de la adición de Al en las mezclas de polvo. Los resultados se referencian al polvo Ti –Lote 2 por ser el polvo base de las mezclas. La relación de materiales estudiados se muestra en la Tabla 5.13.

**Tabla 5.13:** Familias de materiales consideradas para el análisis del prensado de las mezclas Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe

<i><b>Familia</b></i>		<i><b>Aleación</b></i>	<i><b>Estudio</b></i>
<b>1</b>	<b>Ti HDH (material base)</b>	Ti – Lote 2	<i>Polvo base de referencia</i>
<b>4</b>	<b>Ti-7Fe</b>	Ti – 7%Fe (ASC100.29) Ti – 7%Fe (Carbonilo) Ti – 7%Fe (Fe-25Ti) Ti – 8%430 Ti – 10%316	<i>Influencia del tipo de adición.</i>  <i>Influencia de la adición de Inoxidables.</i>
<b>5</b>	<b>Ti-2Al-7Fe</b>	Ti – 2Al – 7Fe (ASC100.29) Ti – 2Al – 7Fe (Carbonilo) Ti – 2Al – 7Fe (Fe-25Ti-Fe50Al) Ti – 2Al – 8%430 Ti – 2Al – 10%316	<i>Influencia de la adición de Al.</i>

### 5.3.1 Estudio mediante PTC

La densidad relativa obtenida tras prensar las mezclas a 500MPa se muestra en la Figura 5.31. Analizando la influencia del tipo de adición en la familia Ti-7Fe, se puede afirmar que las mezclas con Fe ASC100.29 y ferroaleación Fe-25Ti tienen menor compresibilidad que el polvo base, más claramente observado en el caso de la ferroaleación. Las mezclas realizadas con las adiciones de Fe carbonilo y aceros 430 y 316, mejoran ligeramente su compresibilidad con respecto a la del polvo base.

Respecto a las adiciones de Al, se observa que la familia de materiales Ti-2Al-7Fe, presenta densidades relativas notablemente superiores a las de los materiales Ti-7Fe. Además, los cuatro materiales en los que se ha producido la adición de Al elemental alcanzan la misma densidad final, entre el 73% y el 74%. Por tanto, la introducción de Al elemental homogeneiza la compresibilidad de las distintas mezclas. La introducción de Al mediante la ferroaleación Fe-50Al, produce ligeras mejoras de compresibilidad, con valores de densidad por encima de la del material base.

Las curvas de compresibilidad se muestran en la Figura 5.32. Las mezclas de la familia Ti-7Fe tienen una compresibilidad muy similar entre sí, con curvas prácticamente solapadas y muy cercanas a la curva del material base. Respecto a los materiales Ti-2Al-7Fe, las curvas se desplazan hacia la izquierda respecto a la del material base, indicando una mejora en la compresibilidad, como se observó en la figura de densidad relativa. Las curvas Ti-2Al-7Fe prácticamente solapan en todos los casos, excepto para la mezcla fabricada con ferroaleaciones, en la que se observa que la pendiente de la curva disminuye con respecto a los demás materiales, lo que indica que en esta mezcla se produce una pérdida de eficiencia de compactación a mayores presiones. Este mismo comportamiento se ha observado en el material Ti-7Fe, por lo que se puede afirmar que la ferroaleación Fe-25Ti limita la compresibilidad de las mezclas.

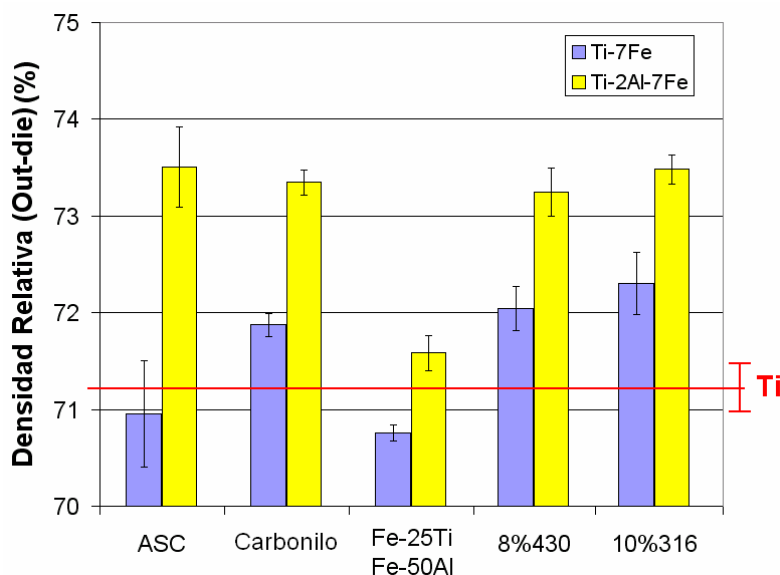
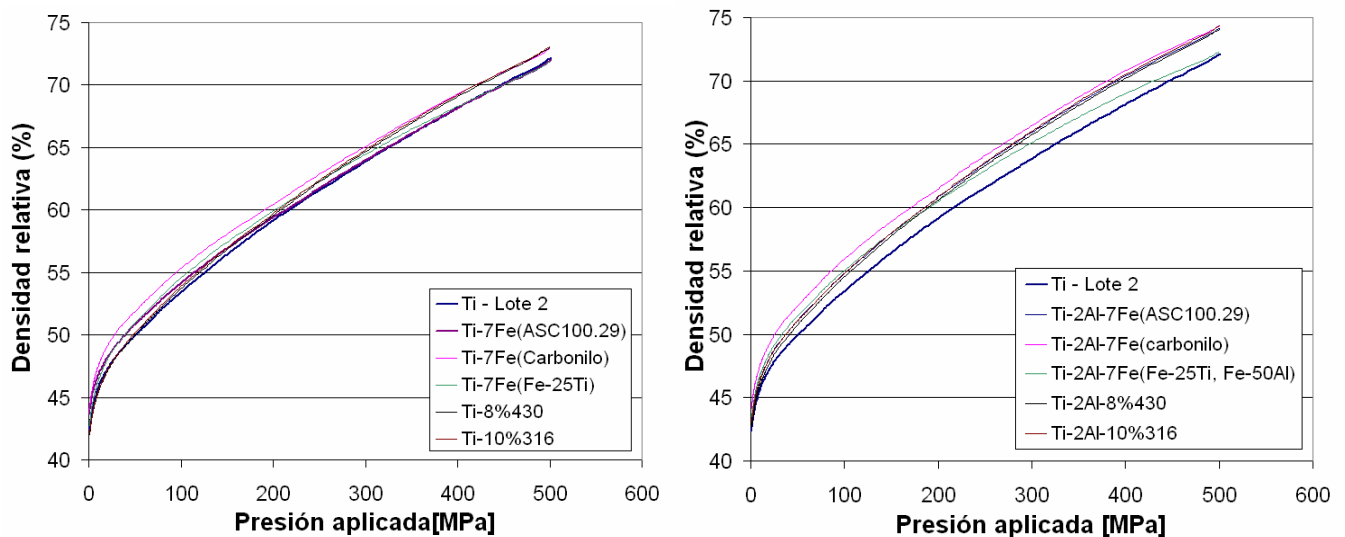


Figura 5.31: Densidad relativa de los compactos Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe

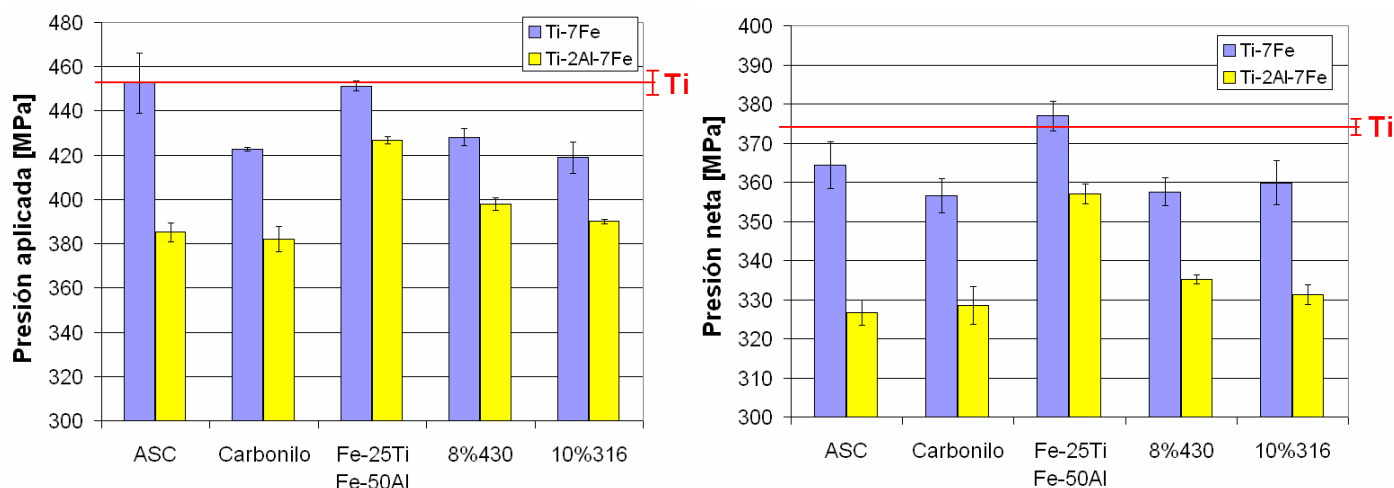


**Figura 5.32: Curvas de compresibilidad de las mezclas Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe.**  
**Izquierda: materiales Ti-7Fe, Derecha: materiales Ti-2Al-7Fe**

Para evaluar los factores que afectan a la compresibilidad de las mezclas, se ha estudiado en primer lugar la compactabilidad del polvo. En la Tabla 5.14 se muestran algunos parámetros del prensado para una densidad relativa del 70% en los compactos. Los valores de presión aplicada y presión neta se han representado en la Figura 5.33. En general, la presión aplicada es menor en las mezclas que en el polvo base, y aún menor en las mezclas con adiciones de Al. Para evaluar la compactabilidad del polvo, eliminando la fricción con las paredes de la matriz, la figura derecha muestra los valores de presión neta. Se observa que todas las mezclas, excepto la mezcla realizada con Fe-25Ti, necesitan una menor presión neta que el material base, por lo que las mezclas tienen mayor compactabilidad. Las adiciones de Al mejoran la compactabilidad de las mezclas notablemente, especialmente el Al elemental, que lo hace en mayor medida que la adición de Fe-50Al.

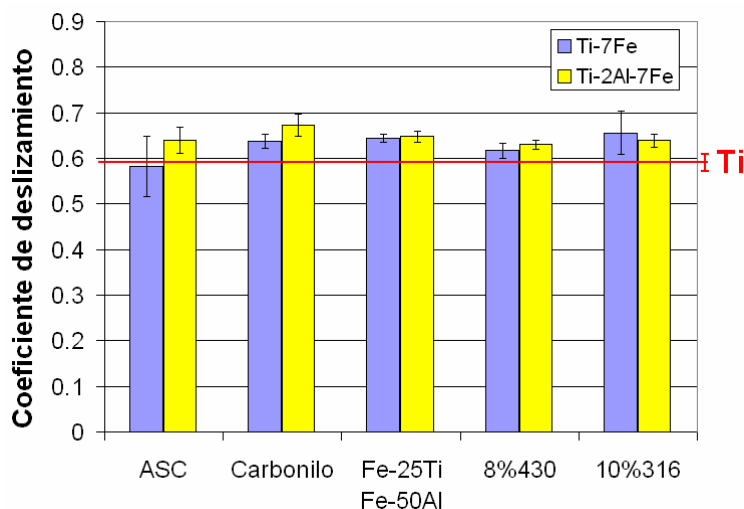
**Tabla 5.14: Selección de parámetros de prensado para una densidad relativa del 70% en los compactos**

	Adición de Fe	Adición de Al	Densidad relativa	Presión aplicada [MPa]	Presión neta [MPa]	Coefficiente de deslizamiento
<b>Ti – Lote 2</b>	-	-	70%	453±5	373±2	0,62±0,02
<b>Ti-7Fe</b>	ASC100.29	-	70%	453±14	364±6	0,58±0,07
	Carbonilo	-	70%	423±1	357±4	0,65±0,02
	Fe-25Ti	-	70%	451±3	377±4	0,63±0,01
	Acero 430	-	70%	428±4	358±4	0,63±0,02
	Acero 316	-	70%	419±7	360±6	0,68±0,06
<b>Ti-2Al-7Fe</b>	ASC100.29	Al	70%	385±4	327±3	0,66±0,03
	Carbonilo	Al	70%	382±6	329±5	0,69±0,02
	Fe-25Ti	Fe-50Al	70%	427±2	357±3	0,64±0,02
	Acero 430	Al	70%	398±3	335±1	0,65±0,01
	Acero 316	Al	70%	390±1	331±3	0,66±0,02



**Figura 5.33:** Presión aplicada y presión neta necesaria en las mezclas Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe para alcanzar una densidad relativa del 70% en los compactos.

El segundo factor clave que explica la compresibilidad es la fricción de los polvos con las paredes de la matriz. En la Figura 5.34 se muestran los coeficientes de deslizamiento promediados entre 100 y 500MPa. Los valores son parecidos en todas las mezclas, algo superiores al coeficiente medio del material base, sin observarse diferencias apreciables con la introducción de Al.

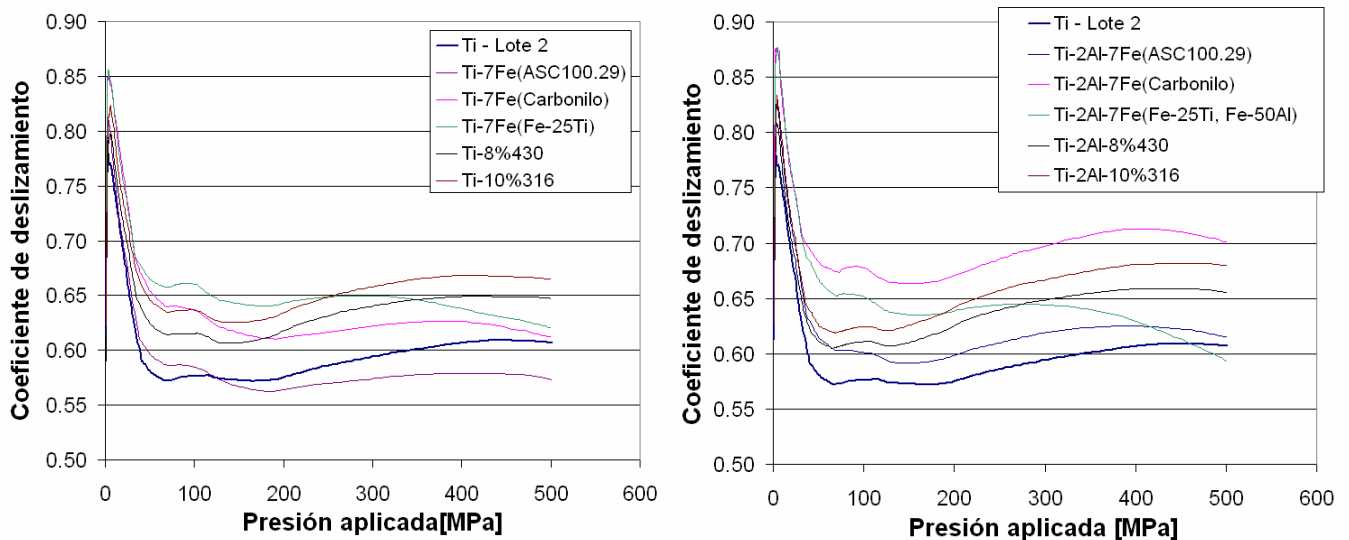


**Figura 5.34:** Coeficiente de deslizamiento promediado entre 100MPa y 500MPa para las mezclas Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe

Para analizar la variación del coeficiente de deslizamiento durante el proceso de compactación, se muestran sus curvas en la Figura 5.35. En general, el deslizamiento medio de las mezclas Ti-7Fe es mayor que el del material base, excepto para la mezcla realizada con Fe ASC100.29. A partir de 200MPa los coeficientes de deslizamiento aumentan hasta alcanzar máximos a presiones entre 400-500MPa, donde las curvas tienden a descender nuevamente. Según las curvas, los coeficientes de deslizamiento de las mezclas de la familia Ti-2Al-7Fe, son más elevados que los de las mezclas de la familia Ti-7Fe, si bien los valores promediados en las curvas para las distintas muestras, no presentan apenas diferencia (ver Figura 5.34). Los materiales realizados con ferroaleaciones, representan un caso particular de las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe. En estas mezclas, las curvas alcanzan el máximo coeficiente de deslizamiento

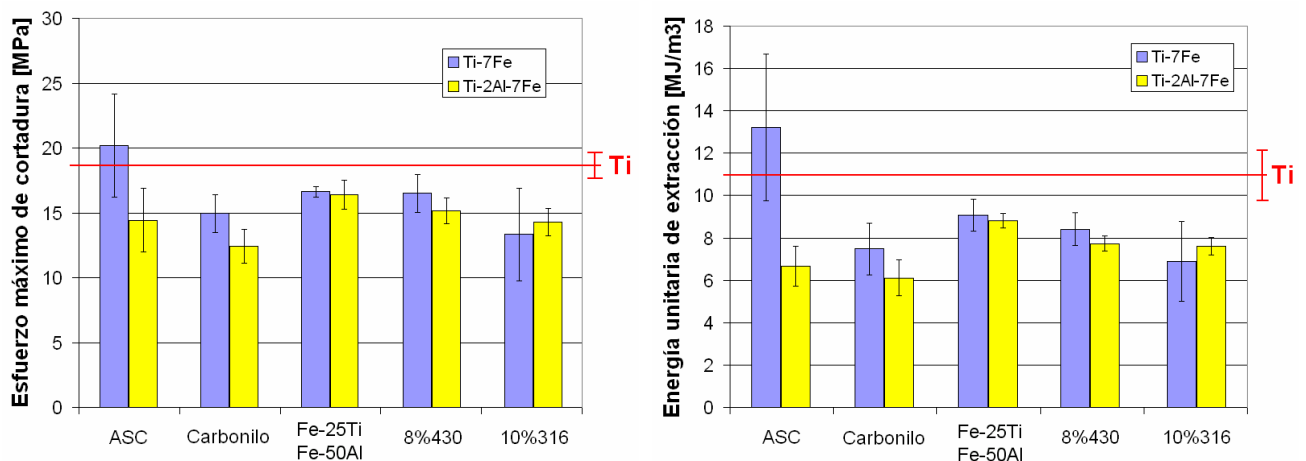


prematuramente, en torno a 300MPa, y desciende rápidamente a partir de dicha presión. Mayores presiones de compactación pueden llevar a coeficientes de deslizamiento excesivamente bajos, desarrollando una excesiva fricción con las paredes de la matriz, y pudiendo causar daños en la misma.



**Figura 5.35: Curvas de variación del coeficiente de deslizamiento durante el prensado de las mezclas. Izquierda: materiales Ti-7Fe, Derecha: materiales Ti-2Al-7Fe**

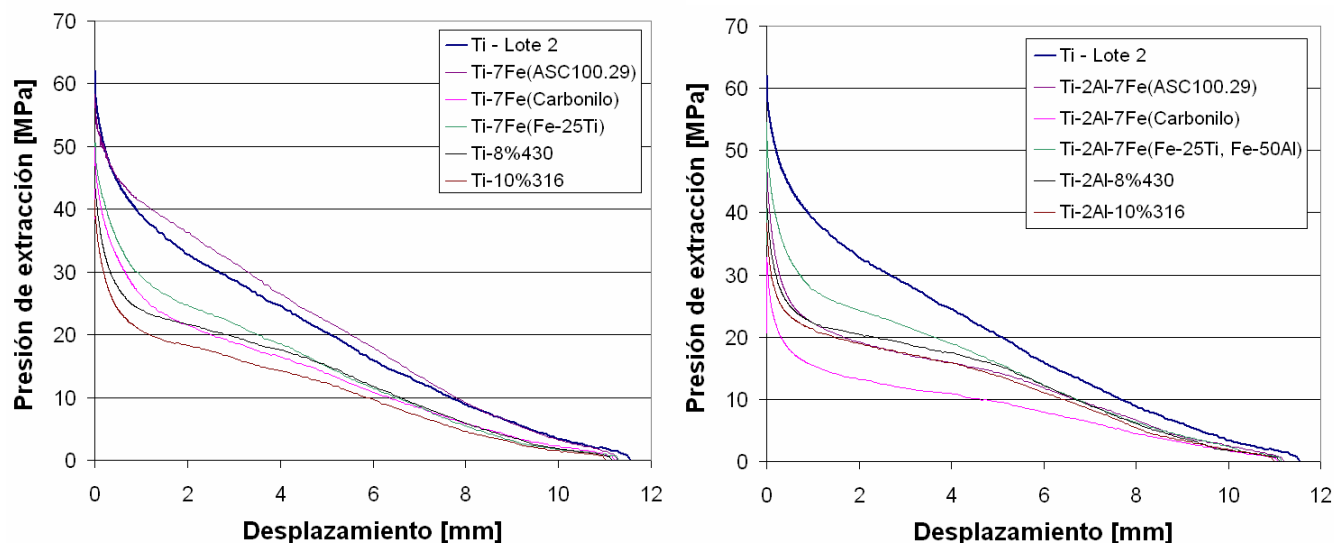
Para evaluar la fricción con las paredes de la matriz durante la extracción de los compactos, la Figura 5.36 muestra el esfuerzo máximo de cortadura y la energía unitaria de extracción. En general, los compactos presentan esfuerzos y energías inferiores a los del material base, excepto en los realizados con adiciones de Fe ASC100.29, que presentan los valores más altos de esfuerzo y energía, notablemente superiores a los de las demás mezclas, y con una alta variabilidad en las medidas. En general, las adiciones de Al no producen variación de esfuerzo y energía de extracción en los compactos, excepto en el caso del material realizado con Fe ASC100.29, en el que disminuye apreciablemente.



**Figura 5.36: Esfuerzos máximos de cortadura y energías unitarias de extracción para los compactos Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe**

La variación de la presión de extracción de los compactos se muestra en la Figura 5.37. En ambas familias de materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe, las adiciones disminuyen las presiones de extracción con respecto a la del material base. Dado que la energía de extracción es proporcional al área bajo las curvas, en los primeros instantes de la extracción es cuando se necesita mayor

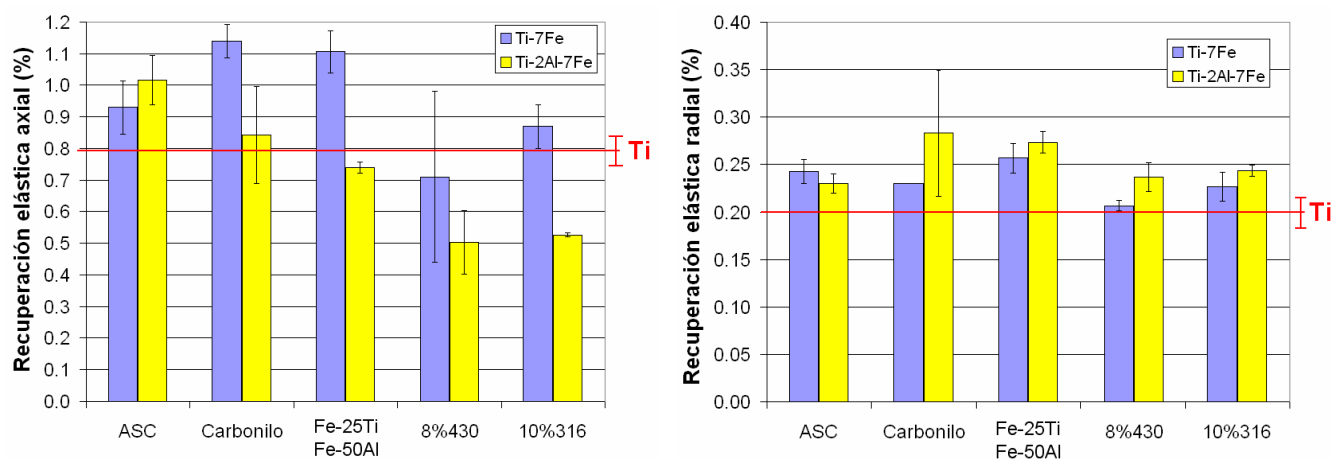
energía, y es donde las mezclas presentan más diferencias con respecto al material base. La mezcla con Fe ASC100.29, en línea con los esfuerzos de cortadura y el deslizamiento mostrado anteriormente, presenta una curva de presión de extracción muy similar a la del material base.



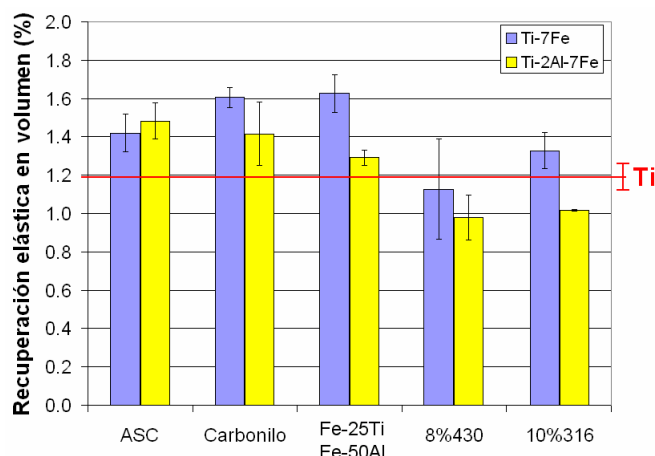
**Figura 5.37:** Curvas de variación de presión durante la extracción de los compactos Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe  
Izquierda: materiales Ti-7Fe, Derecha: materiales Ti-2Al-7Fe

Finalmente, respecto a la recuperación elástica de los compactos tras su extracción de la matriz, se observa que existe una gran dependencia con respecto a la mezcla estudiada (ver Figura 5.38). Se puede afirmar que los compactos Ti-7Fe presentan recuperaciones elásticas axiales superiores a la del material base, con la excepción de la mezcla realizada con acero 430, que contiene en su rango de desviación a todo el rango de variación del material base. Prácticamente en todos los casos, la adición de Al en forma elemental o en forma de ferroaleación, disminuye drásticamente la recuperación elástica axial de los compactos. Los materiales Ti-2Al-7Fe realizados con adiciones de aceros 430 y 316, presentan los menores valores de recuperación axial, aproximadamente un 40% por debajo de la del material base.

En el caso de la recuperación elástica radial, las muestras con adiciones de Al presentan valores más elevados que los materiales Ti-7Fe. Finalmente, las mezclas tienen recuperaciones de volumen en torno a las del material base, siendo en general superiores excepto en los compactos Ti-2Al-7Fe realizados con aceros 430 y 316 (ver Figura 5.39).



**Figura 5.38:** Recuperación elástica axial y radial de los compactos Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe

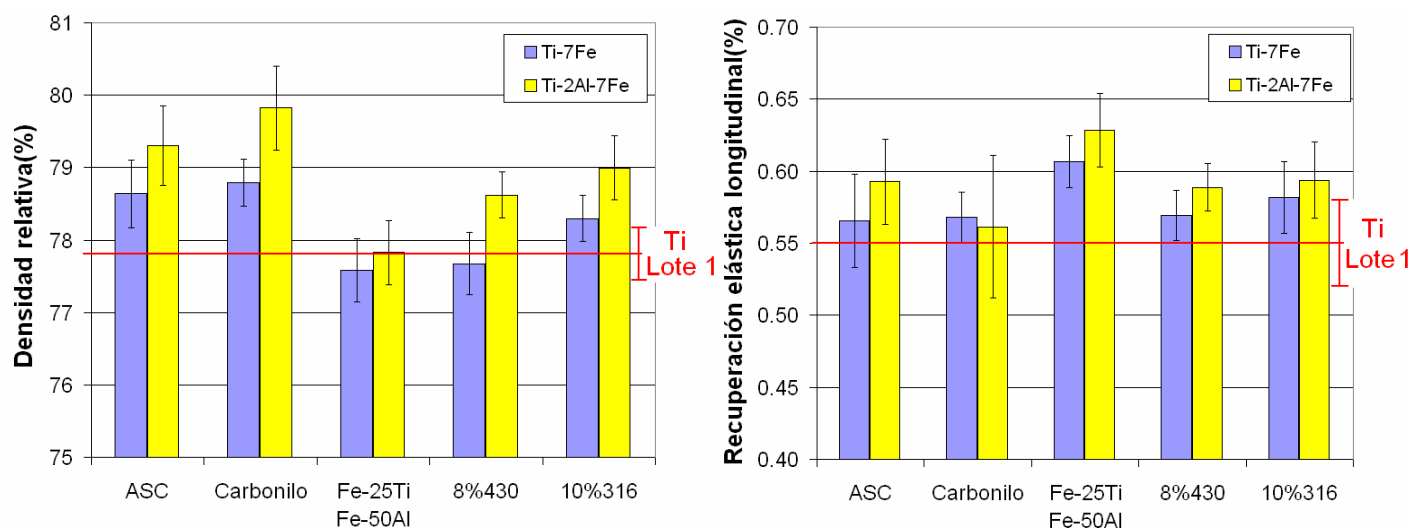


**Figura 5.39: Recuperación elástica en volumen de los compactos Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe**

Con los datos obtenidos, se puede afirmar que la compresibilidad de las mezclas es mayor que la del polvo base, debido principalmente a una mayor compactabilidad de las mezclas y a una menor fricción con las paredes de la matriz. Las adiciones de Al aumentan la compresibilidad del polvo debido a que producen un aumento en la compactabilidad del mismo y reducen la recuperación elástica de las muestras. La estructura cristalina FCC del Al facilita la deformación plástica de las partículas durante el prensado, contribuyendo al aumento de compresibilidad de las mezclas Ti-2Al-7Fe.

### 5.3.2 Prensado convencional

Las distintas adiciones de Fe y Al influyen de manera diferente en la compresibilidad de las mezclas. En la Figura 5.40 se muestra la densidad relativa alcanzada en las mezclas Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe, fabricadas con el polvo base Ti-Lote 1 y compactadas en prensa de simple efecto a 500MPa. Las mezclas con adiciones de Fe ASC100.29, Fe Carbonilo y acero 316 presentan una compresibilidad ligeramente mayor a la del polvo base, mientras que las mezclas realizadas con adiciones de Fe-25Ti y de acero 430 no modifican su comportamiento respecto al del polvo base. Por otra parte, las adiciones de Al metálico aumentan la compresibilidad, mientras que la adición Fe-50Al no produce cambios significativos en la misma. La recuperación elástica de los materiales es ligeramente mayor en las mezclas que en el polvo base, y aumenta con la adición de Al metálico. La recuperación elástica es claramente superior en los compactos realizados con ferroaleaciones Fe-25Ti y Fe-50Al.



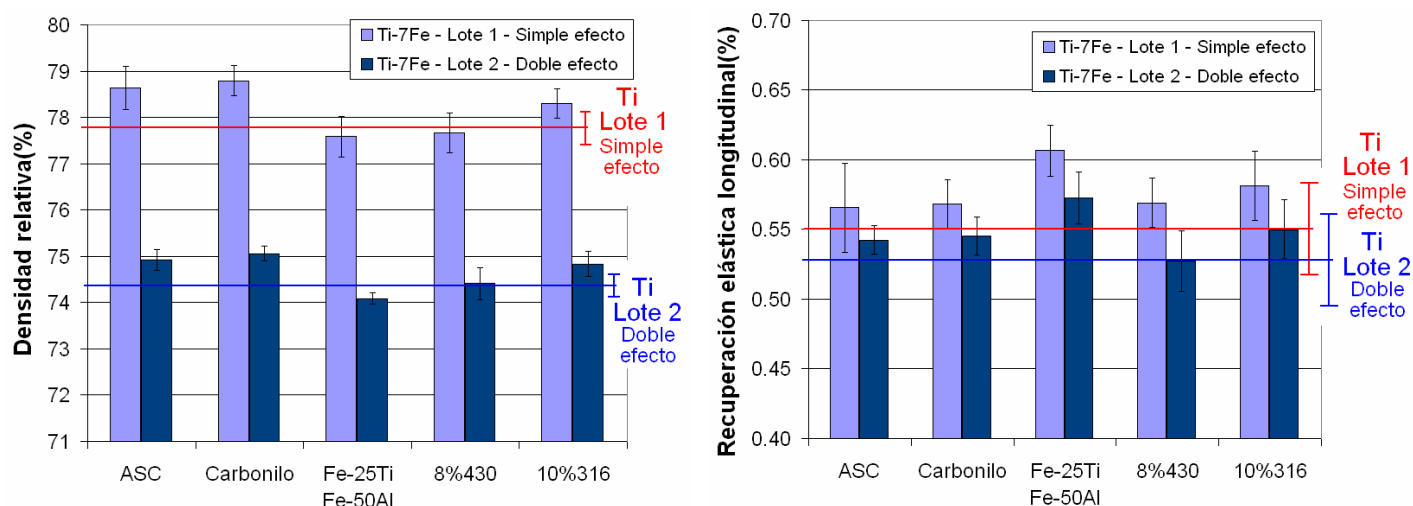
**Figura 5.40: Densidad en verde y recuperación elástica de probetas de tracción de Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe, fabricadas con Ti-Lote 1, prensadas con simple efecto a 500MPa**

A continuación se evalúa la influencia relativa del lote de polvo base de Ti y del tipo de prensado en la compresibilidad de las mezclas. La Figura 5.41 presenta la densidad y recuperación elástica de materiales fabricados con el lote 1, prensados con simple efecto, y materiales fabricados con el lote 2, prensados con doble efecto. Como se observa en la figura, las mezclas fabricadas con el lote 1, obtienen densidades notablemente mayores que las fabricadas con el lote 2. Por tanto, el prensado con doble efecto, no compensa la peor compresibilidad del lote 2, demostrando que el parámetro dominante en la compresibilidad de las mezclas es el tipo de polvo base de Ti (como se adelantó en el apartado 5.2.2).

En la gráfica también se observa que la influencia de las adiciones en la compresibilidad es la misma para ambos tipos de polvos base y ambos tipos de prensado.

La recuperación elástica es, sin embargo, más dependiente del tipo de prensado que del de lote de Ti. En comparación con los resultados obtenidos en los materiales Ti-7Fe mostrados en la Figura 5.29, donde se observa que el lote 2 presenta más recuperación elástica que el lote 1, la Figura 5.41 muestra que la compactación con simple efecto del lote 1 presenta mayor recuperación elástica que el lote 2 prensado con doble efecto.

Por tanto, el prensado con doble efecto no produce mejoras significativas en la densidad de los compactos, pero disminuye ligeramente la recuperación elástica de los mismos. La ventaja del prensado con doble punzón es que no se producen gradientes asimétricos de densidad en los compactos, que pueden producir distorsión geométrica de los mismos durante la sinterización.



**Figura 5.41: Densidad en verde y recuperación elástica de probetas de tracción de Ti-7Fe fabricadas con Ti-Lote 1 y Ti-Lote 2, prensadas con simple efecto y doble efecto a 500MPa**

### 5.3.3 Conclusiones parciales

- La compresibilidad de las mezclas pertenecientes a la familia Ti-7Fe es mayor que la del polvo base. El aumento de compresibilidad proviene de una mayor compactabilidad de las mezclas y un mayor coeficiente de deslizamiento. La recuperación elástica en las mezclas Ti-7Fe es mayor que en el polvo base.
- La adición de Al aumenta la compresibilidad de las mezclas en todos los casos, bien mediante la introducción de Al elemental o mediante ferroaleación Fe-50Al. El aumento de compresibilidad de las mezclas con Al es consecuencia de una mayor compactabilidad y de la reducción de la recuperación elástica axial de los compactos.
- La adición de Fe-25Ti limita la compresibilidad de las mezclas, principalmente por la baja compactabilidad y alta recuperación elástica de los compactos. Aunque el coeficiente de deslizamiento medio es similar al de otras mezclas; sin embargo, su tendencia descendente con la presión indica que, a presiones más elevadas (>500MPa), podrían alcanzarse coeficientes de deslizamiento excesivamente bajos, pudiendo dañar las matrices durante el proceso de compactación.
- Según los resultados obtenidos en el prensado convencional, la compresibilidad está más influenciada por el lote de Ti que por el tipo de prensado. Por el contrario, la recuperación elástica de los compactos es más dependiente del tipo de prensado que del tipo de lote.
- El prensado de doble efecto no mejora apreciablemente la densidad de los materiales, pero sí disminuye la recuperación elástica de los mismos.

## 5.4 Sumario

- Los polvos de Ti presentan una menor compresibilidad que el polvo de Fe comercial ASC100.29, debido fundamentalmente a la baja compactabilidad del Ti, el bajo coeficiente de deslizamiento y la alta recuperación elástica de los compactos de Ti.
- Se han encontrado diferencias significativas en la compresibilidad de los distintos lotes de polvo de Ti. Los polvos con alto contenido de N, presentan un endurecimiento que contribuye a la disminución de compresibilidad de los mismos. En general, un aumento en el contenido equivalente de oxígeno en solución sólida, empeora la compresibilidad del material.
- Las adiciones de Fe carbonilo aumentan la compresibilidad de las mezclas. Aunque no se produce una mejora en la compactabilidad, sí se produce un aumento del coeficiente de deslizamiento de la mezcla. La menor fricción de las mezclas es debida a la alta superficie específica del Fe carbonilo, que introduce puntos de contacto con la matriz, disminuyendo los puntos de contacto del Ti. El efecto ‘lubricante’ de las adiciones de Fe carbonilo, también se aprecia en la disminución de las fuerzas y energías necesarias para la extracción de los compactos.
- Las adiciones de Fe ASC100.29 no producen mejoras en la compresibilidad, y no alteran la fricción con las paredes de la matriz.
- Las adiciones de Fe-25Ti limitan la compresibilidad de las mezclas, debido a la baja compactabilidad y alta recuperación elástica de los compactos. La tendencia decreciente del coeficiente de deslizamiento indica que, a mayores presiones de compactación, pueden producirse daños en la matriz.
- La adición de Al en forma elemental y en forma de ferroaleación Fe-50Al, aumenta la compresibilidad de las mezclas como consecuencia de una mayor compactabilidad y una menor recuperación elástica de los compactos.

## 5.5 Referencias

- [1] Y. Hovanski, C. A. Lavender, K. Scott Weil, Evaluation of the pressing characteristics of commercially pure titanium using an instrumented double acting die, 2008 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Washington D.C.: MPIF, 2008.
- [2] S.-T. Hong, Y. Hovanski, C. A. Lavender, K. S. Weil, Investigation of Die Stress Profiles During Powder Compaction Using Instrumented Die, Journal of Materials Engineering and Performance, 2008, vol.13, pp.382-386.
- [3] A. Simchi, G. Veltl, Behaviour of metal powders during cold and warm compaction, Powder Metallurgy, 2006, vol.49, pp.281-287.
- [4] A. Laptev, O. Vyal, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stover, Green strength of powder compacts provided for production of highly porous titanium parts, Powder Metallurgy, 2005, vol.48, pp.358-364.
- [5] H. Takamiya, M. Kondoh, T. Saito, Ultra-high pressure warm compaction for P/M titanium components, Symposium on Cost Affordable Titanium held at the 2004 TMS Annual Meeting, 2004, pp.185-192.
- [6] M. Ward, J. C. Billington, Effect of zinc stearate on apparent density, mixing, and compaction/ejection of iron powder compacts, Powder Metallurgy, 1979, vol.22, pp.201-208.
- [7] H. Conrad, Effect of Interstitial Solutes on the Strength and Ductility of Titanium, Progress in Materials Science, 1981, vol.26, pp.123-404.
- [8] R. I. Jaffee, H. R. Ogden, D. J. Maykuth, Alloys of Titanium with Carbon, Oxygen, and Nitrogen, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1950, vol.188, pp.1261-1266.
- [9] R. I. Jaffee, I. E. Campbell, The Effect of Oxygen, Nitrogen, and Hydrogen on Iodide Refined Titanium, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1949, vol.185, pp.646-654.
- [10] L. P. Lefebvre, E. Baril, Effect of Oxygen Concentration and Distribution on the Compression Properties on Titanium Foams, Advanced Engineering Materials, 2008, vol.10, pp.868-876.





***CAPÍTULO 6 – Estudio de la Sinterización***



# Índice

<b>6.</b>	<b>Estudio de la Sinterización</b>	<b>209</b>
<b>6.1</b>	<b>Estudio de los sustratos de sinterización</b>	<b>209</b>
6.1.1	Estudio termodinámico	211
6.1.2	Análisis de los sustratos empleados	214
6.1.3	Sumario	218
<b>6.2</b>	<b>Análisis térmico diferencial de las mezclas</b>	<b>219</b>
6.2.1	Material Ti	219
6.2.2	Materiales Ti-xFe	220
6.2.3	Materiales Ti-7Fe	225
6.2.4	Materiales Ti-2Al-7Fe	229
<b>6.3</b>	<b>Estudio de sinterabilidad de los materiales</b>	<b>233</b>
6.3.1	Materiales Ti	233
6.3.2	Materiales Ti-xFe	235
6.3.2.1	Efecto del tiempo de sinterización	239
6.3.3	Materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe	242
6.3.3.1	Efecto de la adición de Al	245
<b>6.4</b>	<b>Análisis mediante difracción de rayos x</b>	<b>247</b>
6.4.1	Materiales Ti-7Fe	247
6.4.2	Materiales Ti-2Al-7Fe	248
<b>6.5</b>	<b>Estudio microestructural</b>	<b>249</b>
6.5.1	Material base Ti	249
6.5.2	Materiales Ti-7Fe	250
6.5.2.1	Ti-7Fe(ASC)	250
6.5.2.2	Ti-7Fe(Carbonilo)	252
6.5.2.3	Ti-7Fe(Fe-25Ti)	254
6.5.2.4	Ti-8%430	255
6.5.2.5	Ti-10%316	258
6.5.3	Materiales Ti-2Al-7Fe	261
6.5.3.1	Ti-2Al-7Fe(ASC)	261
6.5.3.2	Ti-2Al-7Fe(Carbonilo)	263
6.5.3.3	Ti-2Al-7Fe(Fe-25Ti, Fe-50Al)	265
6.5.3.4	Ti-2Al-8%430	266
6.5.3.5	Ti-2Al-10%316	268
<b>6.6</b>	<b>Sumario</b>	<b>269</b>
<b>6.7</b>	<b>Referencias</b>	<b>271</b>



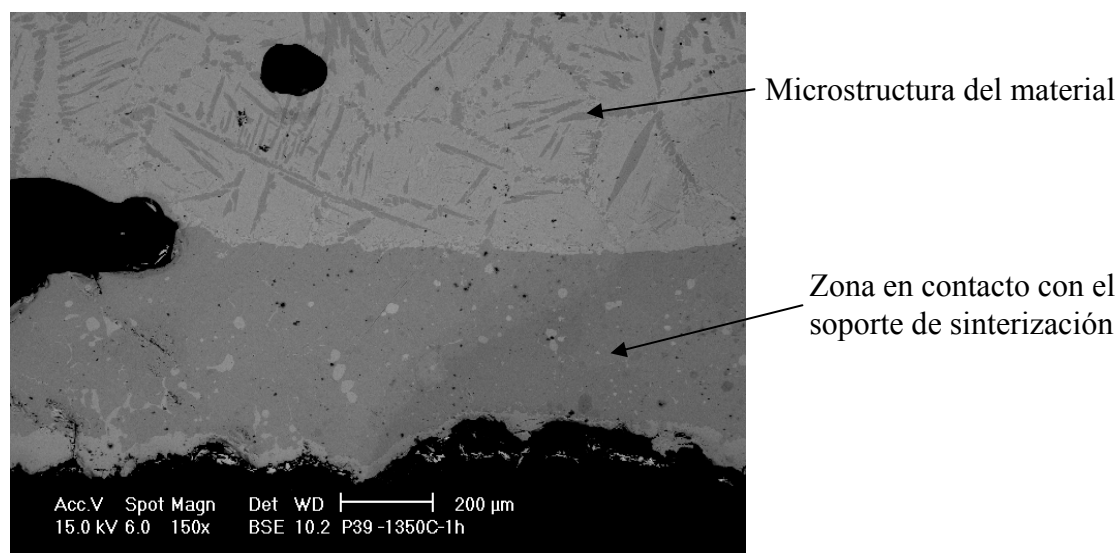
## 6. Estudio de la Sinterización

### 6.1 Estudio de los sustratos de sinterización

El Ti tiene una gran afinidad por el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno presentes en la atmósfera, que pueden reaccionar o incorporarse en solución sólida y que, incluso en pequeñas concentraciones, deterioran gravemente las propiedades mecánicas del material. Los soportes de sinterización también pueden ser una fuente de impurezas si su composición no es adecuada, debido a la alta reactividad del Ti. Además de deteriorar las propiedades mecánicas de los materiales, la interacción con los soportes de sinterización puede provocar distorsiones dimensionales en las piezas.

Este estudio surge a partir de la observación de las consecuencias negativas que se producen al sinterizar Ti en soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A bajas temperaturas de sinterización, las probetas mostraron impurezas superficiales en la zona en contacto directo con el soporte, mientras que, a altas temperaturas, las muestras quedaban soldadas a este. Incluso a bajas temperaturas de sinterización, la distorsión dimensional era muy significativa, lo que no es aceptable en un desarrollo en el que se pretende obtener la forma final del componente tras la sinterización (*'near-net-shape'*).

Para ilustrar las consecuencias de la interacción entre el Ti y los soportes de sinterización, la Figura 6.1 muestra la zona de una pieza de aleación de Ti que ha estado en contacto con un soporte de sinterización de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tras sinterizar a  $1350^\circ\text{C}$  durante 1h. En las zonas afectadas se encontró variación de composición, diferente grado de contracción, defectos superficiales y deformaciones. El objetivo de este estudio es evaluar algunas propuestas que eviten las reacciones que se producen entre las superficies de los sustratos y los materiales. Para ello, en este trabajo se ha planteado un estudio termodinámico de la estabilidad de los sustratos mediante el software HSC. Este software ya ha sido empleado en trabajos relacionados con el moldeo a la cera perdida de Magnesio, siendo una herramienta útil en la predicción de la reactividad del Mg con los moldes cerámicos [1].



**Figura 6.1: Zona en contacto con un soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , fundida parcialmente tras sinterizar una aleación de Ti a  $1350^\circ\text{C}$  -1h.**

La selección del sustrato de sinterización no es trivial, ya que es difícil encontrar materiales que no reaccionen con el Ti a altas temperaturas. El problema es aún más complejo cuando se introducen elementos de aleación, que pueden difundir hacia el sustrato, modificar su composición química, y reaccionar con la aleación durante la sinterización. Además, los lubricantes presentes tras la etapa de prensado podrían actuar de promotores de reacciones, por lo que el problema es más complejo que si solamente se consideran las reacciones entre el sustrato y el Ti. El empleo de polvos prealeados frente a la mezcla de polvos elementales podría ser más eficiente para evitar la reacción con los sustratos, ya que los elementos de aleación se encuentran en un estado más estable que cuando están en estado elemental. Esta hipótesis debe ser comprobada experimentalmente.

Una consideración importante para la selección del material apropiado para el soporte de sinterización es su durabilidad. La búsqueda de un sustrato de sinterización debe incluir un protocolo de operación que asegure que la composición del sustrato es adecuada para evitar la reacción entre las superficies.

Algunas condiciones deseables para el soporte de sinterización son:

- Estabilidad química en presencia de Ti, de sus elementos de aleación y de los lubricantes de prensado
- No formar soluciones sólidas con Ti
- Alto punto de fusión
- Bajos coeficientes de difusión con Ti
- Estabilidad química en diferentes atmósferas

La reacción entre el Ti y los cerámicos es un problema conocido en la tecnología del moldeo [2, 3] donde, hasta la fecha, no se han encontrado soluciones que permitan trabajar con moldes permanentes [4, 5]. Los materiales realizados por moldeo siempre deben ser tratados por algún proceso químico y/o mecánico para eliminar las superficies contaminadas [6].

El problema de la reactividad del Ti durante el moldeo es complejo de resolver ya que el Ti se encuentra en fase líquida, y las reacciones con los moldes de colada se producen de manera más rápida. El procesamiento pulvimetalúrgico puede apoyarse en los avances alcanzados en la tecnología

de moldeo, como es el uso de moldes de grafito. Dado que el grafito reacciona con el Ti para formar TiC, las piezas coladas deben ser tratadas para eliminar el TiC formado superficialmente. Además, el grafito permite un fácil desmoldeo de la pieza. Esta puede ser una aproximación al problema de la reacción con los sustratos de sinterización: puede emplearse un molde que reaccione formando un producto suficientemente estable y con una cinética de reacción y de difusión muy lenta, que limite el avance por la pieza de Ti, y que delimite las partes afectadas. Posteriormente éstas se pueden eliminar mediante procedimientos mecánicos.

Por otro lado, las temperaturas empleadas en el procesado pulvimetalúrgico del Ti son inferiores a las necesarias en el moldeo, y las reacciones se producen generalmente en estado sólido. Incluso con la aparición de fase líquida durante la sinterización, el problema no es tan complejo de resolver como en la tecnología de moldeo.

### 6.1.1 Estudio termodinámico

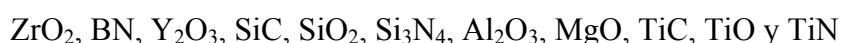
La mayoría de los óxidos y nitruros no son estables en presencia de Ti debido a la gran estabilidad de los óxidos y nitruros de Ti.

Cuanto más simple es la composición del sustrato, menor es el número de reacciones que pueden producirse durante el proceso de sinterización. El Ti forma soluciones sólidas e intermetálicos con la mayoría de los elementos de la tabla periódica, por lo que las alternativas disponibles son muy reducidas. Los únicos elementos con un punto de fusión por encima de la temperatura de sinterización del Ti, que no forman intermetálicos, y que tengan poca o ninguna solubilidad en Ti, son Torio, Itrio y Erblio (ver Tabla 6.1). Desafortunadamente, estos elementos son raros y caros. El boro es un elemento interesante por su alto punto de fusión, y por tener una baja solubilidad en el Ti. Sin embargo, el boro forma intermetálicos con el Ti.

**Tabla 6.1: Elementos con alto punto de fusión y baja o nula solubilidad sólida en Ti**

Elemento	Punto de fusión	Solubilidad sólida del elemento en Ti	Solubilidad sólida de Ti en el elemento	Formación de intermetálicos
B (Boro)	2092°C	<1%at	≈ 0	Sí
Er (Erblio)	1529°C	≈ 0,9%at	≈ 3,4%at	No
Th (Torio)	1755°C	0	0	No
Y (Itrio)	1522°C	2%at	1%at	No

En este trabajo se ha estudiado la estabilidad de los siguientes óxidos, nitruros y carburos para los soportes de sinterización del Ti:



Se han tratado de seleccionar compuestos con estequiometrías sencillas y relativamente comunes. Para simplificar el problema, sólo se ha evaluado su reactividad con Ti puro. La presencia de elementos de aleación añade complejidad al estudio, ya que se multiplica el número de reacciones posibles, modificando el comportamiento de los sustratos.

La Figura 6.2 muestra las energías libres de formación a 1500°C para las especies que se estudian. En la gráfica se puede observar que los compuestos más estables son  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, con el ejemplo aportado anteriormente, se constata que la alta estabilidad del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no

evita su descomposición en presencia de Ti. Analizando algunas posibles reacciones entre el Ti y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se descubre que existen reacciones espontáneas de descomposición del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para formar compuestos más estables:



La reacción entre el Ti y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es posible mientras las dos especies se encuentren en contacto, por lo que se producirá difusión en las áreas de contacto y reacción de las especies hasta alcanzar la estequiometría de los productos. Aunque la estabilidad individual de los productos TiAl y TiO es menor que la estabilidad del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sin embargo la estabilidad del sistema conjunto  $2\text{TiAl}+3\text{TiO}$  es mayor.

El ejemplo anterior ilustra que una alta estabilidad de los compuestos, medida por su energía libre de formación, no es garantía de que no existan posibles reacciones con el Ti. Por tanto, la solución al problema reside en encontrar sistemas en los que ninguna de las combinaciones posibles de los productos de reacción sea más estable que el sistema inicial.

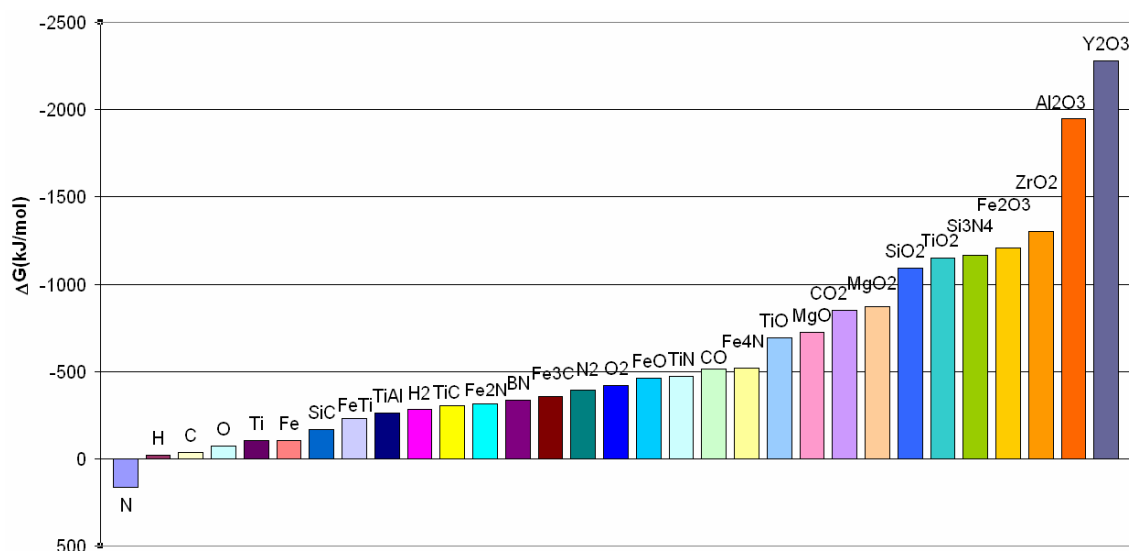


Figura 6.2: Energía libre de formación a 1500°C de los materiales estudiados

La Figura 6.3 muestra las reacciones más desfavorables de algunas cerámicas convencionales con el Ti. Para los materiales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BN, SiC,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , se han encontrado reacciones con una variación negativa de la energía libre, por lo que los soportes no son estables en presencia de Ti. El material BN ha sido evaluado experimentalmente por Gauthier y Baril, observando superficies de reacción con productos de TiB y TiN [7]. Algunos estudios relativos a materiales compuestos también han observado la descomposición del BN en presencia de compuestos de Ti [8].

Sólo las especies  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  no presentan reacción con el Ti, siendo mayor la estabilidad del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  respecto al  $\text{ZrO}_2$ , este último cercano a un incremento nulo de energía libre. No se ha encontrado ninguna reacción espontánea de descomposición de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  en presencia de Ti elemental, por lo que, a priori, estos óxidos parecen válidos como soportes de sinterización. Algunos estudios de moldeo indican que se pueden emplear recubrimientos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  para evitar reacciones, pero que existe difusión de O en el interior del material [9].



En estudios de materiales compuestos Ti-ZrO<sub>2</sub>, algunos autores han encontrado que el Ti produce una transformación de estructura tetragonal a monoclinica del ZrO<sub>2</sub> con contenidos de Ti por encima del 12,5%. En el caso del ZrO<sub>2</sub> estabilizado con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los autores proponen el aumento del contenido de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para estabilizar la fase tetragonal del ZrO<sub>2</sub> en presencia de contenidos elevados de Ti [10].

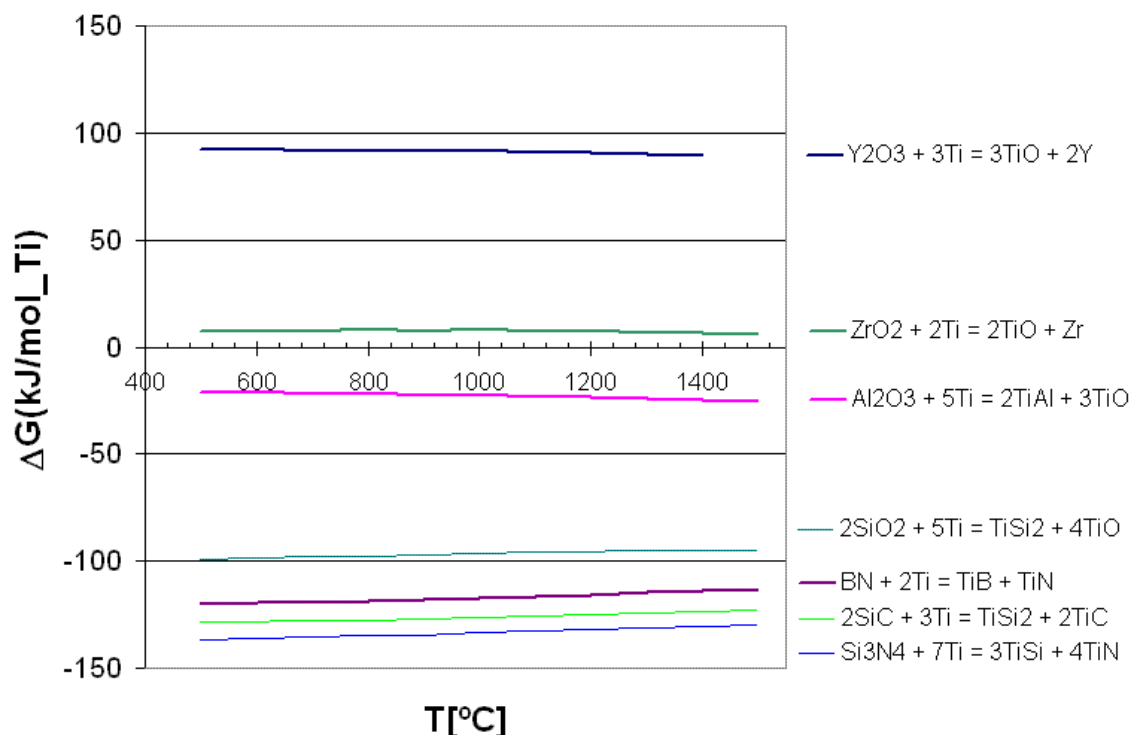


Figura 6.3: Variaciones de energía libre de Gibbs para algunas reacciones propuestas

Aunque el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parece un material adecuado como sustrato de sinterización para Ti, su alto coste puede ser un impedimento para su uso en la industria.

Una alternativa más económica podría ser el empleo de óxido de magnesio (MgO), que parece un buen candidato como soporte de sinterización al no encontrarse reacciones espontáneas con el Ti. Sin embargo, uno de los requisitos para el material del sustrato de sinterización es que éste sea estable tanto en vacío como en la atmósfera ambiente. La Figura 6.4 muestra las reacciones del MgO con el oxígeno atmosférico y con Ti puro. Por debajo de 200°C, el MgO no es estable en una atmósfera con oxígeno, y tiende a formar MgO<sub>2</sub>. Desafortunadamente, el MgO<sub>2</sub> sí reacciona espontáneamente con el Ti, por lo que no es apto como soporte de sinterización. Por encima de 200°C el MgO sí es estable, y tampoco reacciona con el nitrógeno atmosférico. El empleo de soportes de MgO requeriría su mantenimiento a temperaturas por encima de 200°C para evitar su descomposición, o bien su almacenaje en atmósferas inertes. La baja estabilidad del MgO en aire requeriría procedimientos de manipulación que garantizaran su composición en el momento de ser empleado como sustrato de sinterización. Por ello, aunque la ventaja del MgO respecto al Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sería el menor coste del material, su viabilidad como sustrato de sinterización se debe determinar experimentalmente. Algunos autores han estudiado la viabilidad de MgO con adiciones de ZrO<sub>2</sub>, y la viabilidad del CaO modificado con Ti para moldes de colada, obteniendo ventajas en los materiales modificados con respecto a los óxidos simples [11, 12].

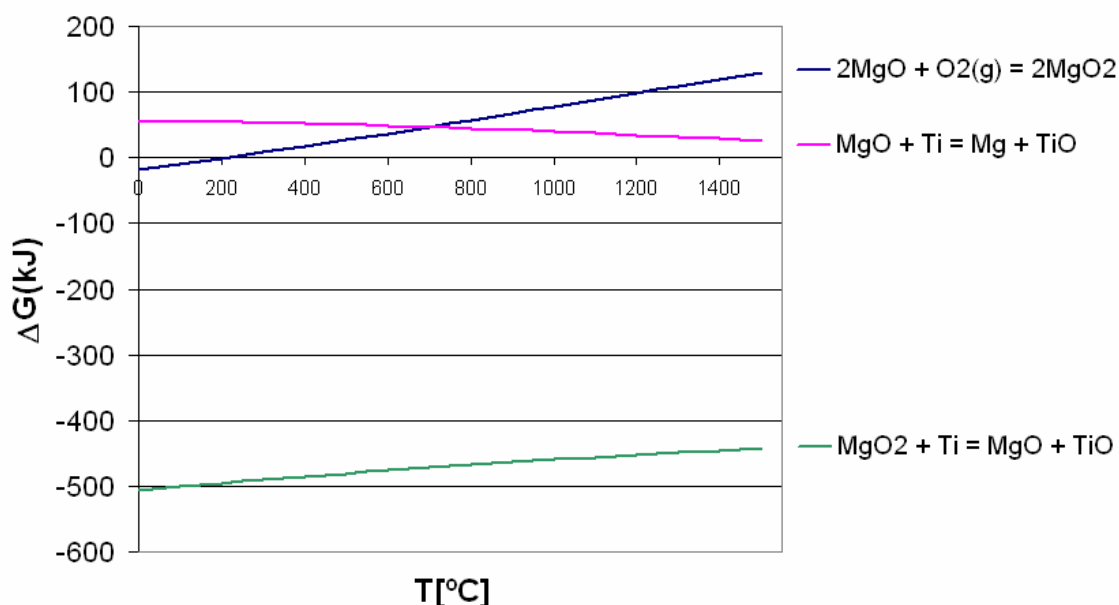


Figura 6.4: Variación de energía libre para algunas reacciones de Ti y  $\text{O}_2(\text{g})$  con óxidos de magnesio.

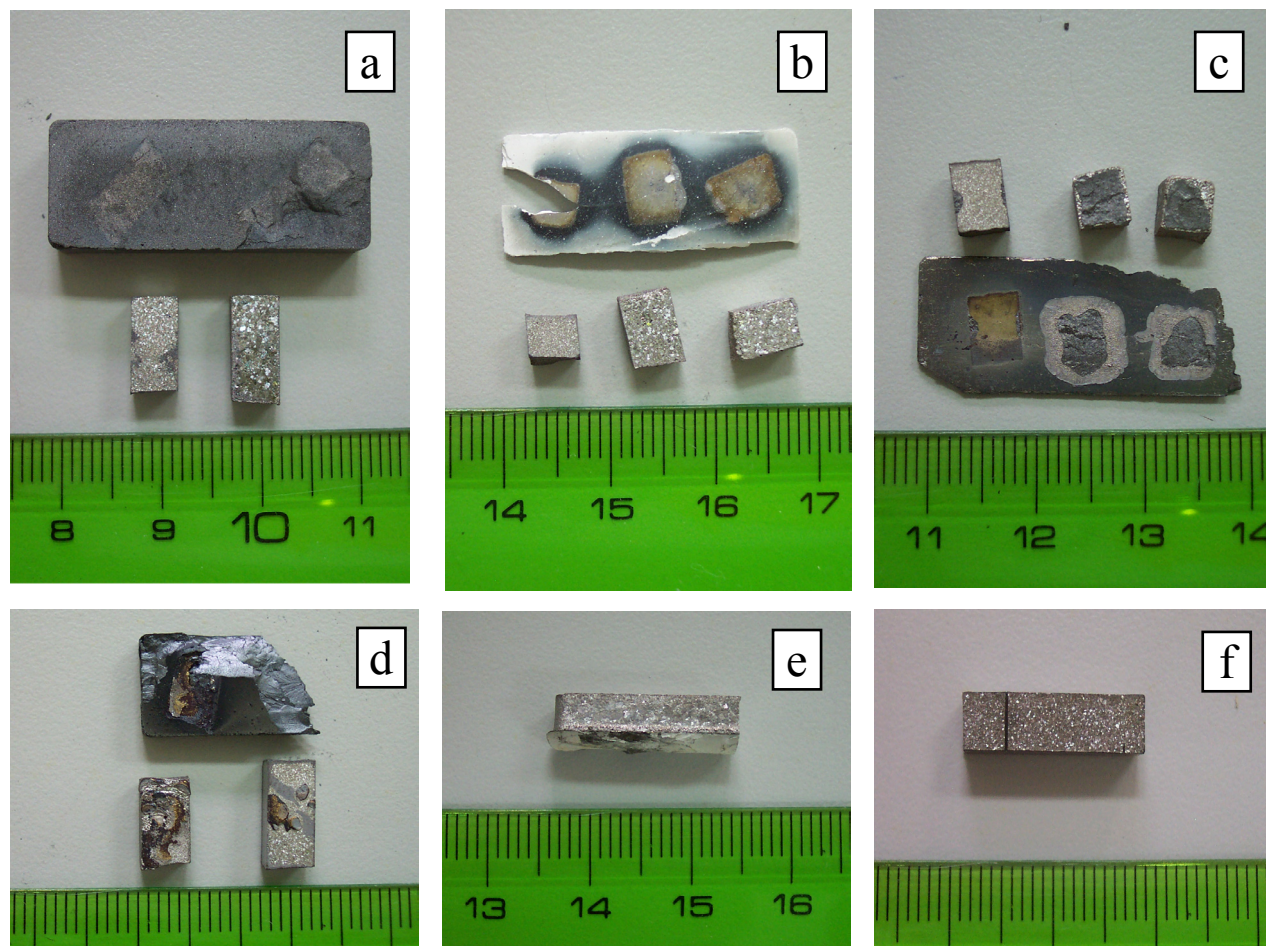
Otra aproximación para la selección del material del soporte de sinterización puede ser el uso de productos de reacción del Ti con elementos de la atmósfera de aire, como TiO, TiN y TiC. Sin embargo, el TiO no es estable en aire, ya que tiende a formar  $\text{TiO}_2$ , y las especies TiN y TiC tienden a descomponerse. La viabilidad de estos sustratos puede requerir un protocolo para adecuar el material a la composición requerida antes de ser empleado como sustrato de sinterización. Estos protocolos podrían incluir la reducción del  $\text{TiO}_2$ , la nitruración del TiN y la carburación del TiC. Dependiendo de la cinética de descomposición de los sustratos en aire, su manipulación puede ser posible si se garantiza la estabilidad del sustrato durante los periodos de exposición al aire. Otro impedimento para el uso de estos sustratos podría ser la difusión de O, N y C hacia el Ti, tendiendo a homogeneizar la composición hacia una solución sólida intermedia con el Ti. La viabilidad de los sustratos de TiC ha sido evaluada experimentalmente por Gauthier y Baril, que observaron que se produce difusión de C hacia el interior del Ti [7]. También se ha observado la difusión de C hacia el Ti y la formación de  $\text{Ti}_2\text{C}$  en las intercaras de materiales compuestos Ti-6Al-4V con TiC [13]. Otros autores no han encontrado evidencias de reacción entre el TiN y el Ti en materiales compuestos [14].

### 6.1.2 Análisis de los sustratos empleados

Según el estudio realizado mediante HSC, no se encontraron reacciones de descomposición del  $\text{ZrO}_2$  ni del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en presencia de Ti, por lo que se seleccionó este material como soporte de sinterización. En los primeros ensayos, los sustratos consistieron en compactos en verde formados a partir de polvo. El resultado tras la sinterización del Ti no fue satisfactorio, apreciándose zonas de unión entre el sustrato y el Ti. Se observó el mismo efecto con sustratos prensados de  $\text{ZrO}_2$  y con los de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Aunque las piezas no mostraban reacciones tan evidentes como las sinterizadas sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ver Figura 6.1), las partículas de polvo del sustrato se adherían al Ti, contaminando la superficie de los materiales sinterizados. En una segunda fase se emplearon sustratos sinterizados a  $1450^\circ\text{C}$ , para evitar la presencia de partículas sueltas que pudieran adherirse a la superficie del Ti. El resultado con estos sustratos tampoco fue satisfactorio, produciéndose soldadura tanto en los sustratos de  $\text{ZrO}_2$  como en los de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , probablemente por la formación de uniones mecánicas en los poros superficiales. Algunos

autores han observado que no se producen productos de reacción en las intercaras Ti-ZrO<sub>2</sub>, pero sí se producen uniones mecánicas entre el Ti y el ZrO<sub>2</sub> [15]. Por el contrario, otros autores sí han observado difusión de ZrO<sub>2</sub> y oxígeno en el Ti [7].

En las imágenes de la Figura 6.5 se muestran como ejemplo, algunas superficies de los materiales sinterizados y de los soportes estudiados: grafito, TiC, TiO<sub>2</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrando, por lo general, una contaminación clara de la superficie del Ti en contacto con los sustratos.



**Figura 6.5: Soportes de sinterización y superficie en contacto de las muestras sinterizadas**  
 (a)- TiC prensado, (b)- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado, (c)- Grafito prensado, (d)- TiO<sub>2</sub> prensado, (e)- Muestra sinterizada sobre sustrato de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, parcialmente unida al sustrato, (f)- Muestra sinterizada sobre barra de grafito, con la marca del soporte

Con estos resultados previos, se empezó sinterizando sobre barras de grafito que, aunque producían la contaminación superficial del material, la zona afectada era muy superficial y estaba delimitada por las regiones en contacto. A altas temperaturas de sinterización (1350°C), sin embargo, sí se observaron impurezas de carbono en el interior de los materiales.

Las recomendaciones realizadas por investigadores del Instituto Fraunhofer (IFAM - Dresde, Alemania) [16] acerca del empleo de gránulos densos de ZrO<sub>2</sub>, proporcionaron una mejor solución como material para los soportes de sinterización. La ventaja de los gránulos densos consiste en que no presentan superficies rugosas y los puntos de contacto con el Ti son limitados, a la vez que reparten bien el peso de la muestra.

Mediante el empleo de gránulos densos, no se producían alteraciones aparentes de las superficies del Ti, si bien sí se producían interacciones entre los gránulos y el Ti.

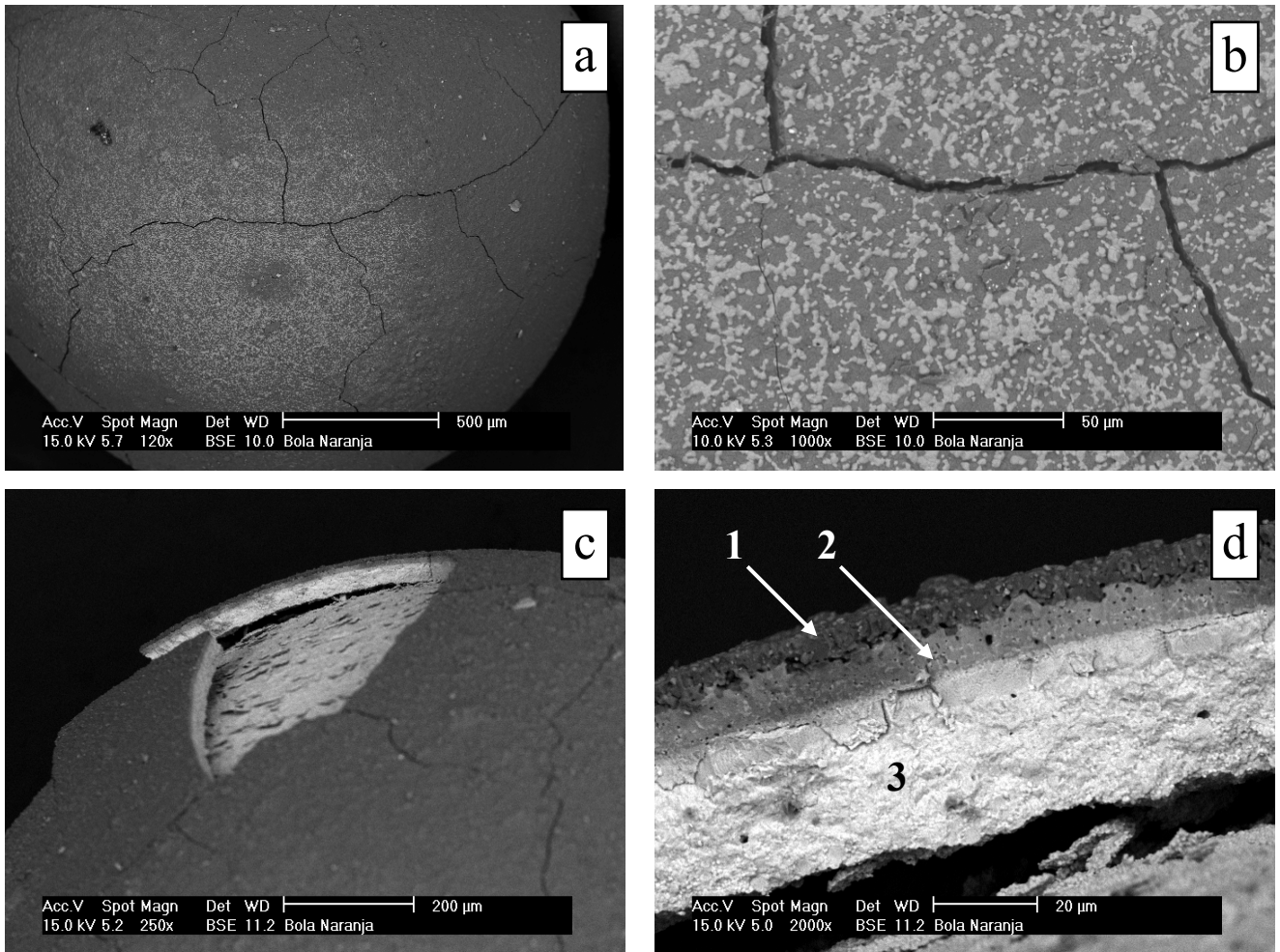
Tras la sinterización, los gránulos de  $\text{ZrO}_2$  cambian de color, mostrando diferentes tonalidades dependiendo de la composición de su superficie. En general, los gránulos tornan a colores grisáceos o dorados tras el contacto con Ti a las temperaturas de sinterización. Además, el cambio de color se produce en toda la superficie de los gránulos, mostrando que el Ti se deposita en forma de vapor sobre los mismos y no sólo en la superficie en contacto. Se han identificado hasta 8 tonalidades en los gránulos, que dependen de la composición de la aleación sinterizada (ver Figura 6.6).



**Figura 6.6: Diferentes tonalidades encontradas en los gránulos de  $\text{ZrO}_2$**

La contaminación de los gránulos con Al proveniente de las mezclas Ti-2Al-7Fe, produce un efecto de descomposición en los mismos. Las superficies de los gránulos quedan contaminadas formando óxido de Al, que se manifiesta como una corteza exterior que se desprende, destruyendo el gránulo. Además, la corteza exterior del óxido reacciona con las piezas de Ti, deteriorando las superficies de los materiales sinterizados. En la Figura 6.7 se muestran imágenes de un gránulo contaminado con Al, con el detalle de la superficie del mismo, desprendiéndose del núcleo del gránulo. En la Tabla 6.2 se presentan los análisis por EDS de las distintas regiones mostradas en la Figura 6.7 (d). Se aprecia que la capa más externa corresponde prácticamente a un óxido con la estequiometría  $\text{AlO}$ , sin presencia de Zr. La zona 2 corresponde a óxidos mixtos de Ti y Zr. La zona 3 no presenta Al, pero sí se aprecia un cierto contenido de Ti. La baja precisión de la técnica EDS para resolver elementos ligeros puede estar modificando la estequiometría de los análisis, por lo que posiblemente los óxidos formados sean  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De cualquier forma, ninguno de los óxidos  $\text{AlO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es estable en presencia de Ti. El estudio de la evolución de la composición en los sustratos de  $\text{ZrO}_2$  está fuera del alcance de esta tesis, si bien se ha presentado una breve descripción de los resultados obtenidos.





**Figura 6.7:** Gránulo de  $\text{ZrO}_2$  contaminado con Al, mostrando detalles de la superficie.  
**(a)** Vista general de la superficie del gránulo, **(b)** Detalle del agrietamiento de la superficie, **(c)** Detalle de la delaminación de la superficie, **(d)** Detalle de la sección de la superficie delaminada

**Tabla 6.2:** Análisis por EDS de las distintas zonas de la bola de  $\text{ZrO}_2$

	<b>Zona 1</b>		<b>Zona 2</b>		<b>Zona 3</b>	
<b>Elemento</b>	<b>%wt</b>	<b>%at</b>	<b>%wt</b>	<b>%at</b>	<b>%wt</b>	<b>%at</b>
<b>O</b>	35,96	49,55	30,76	61,60	40,48	79,02
<b>Al</b>	58,79	48,03	3,24	3,84	-	-
<b>Zr</b>	-	-	30,16	10,59	57,55	19,70
<b>Ti</b>	5,25	2,42	35,84	23,97	1,97	1,28

La selección del material adecuado para el soporte no es la única medida a adoptar para minimizar las reacciones con el Ti. El diseño del soporte de sinterización ha demostrado ser un parámetro clave, ya que permite minimizar los puntos de contacto entre superficies, y con ellas las zonas de reacción. Además, el sustrato debe permitir la libre contracción de los compactos durante la sinterización para evitar distorsiones dimensionales debidas a las fuerzas de fricción entre superficies, que son más fuertes entre materiales que tienden a reaccionar. Algunas pruebas preliminares mostraron que se producen diferencias en la contracción de los compactos incluso en los casos en los que la interacción consistía únicamente en el cambio de color en la superficie del material en contacto con el sustrato.

### 6.1.3 Sumario

- El estudio mediante la energía libre indica que los materiales  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{BN}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reaccionan espontáneamente con el  $\text{Ti}$ . Los óxidos  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  no presentan reacciones espontáneas con  $\text{Ti}$  puro, si bien el óxido  $\text{Y}_2\text{O}_3$  tiene una mayor estabilidad que el  $\text{ZrO}_2$ . Estos óxidos parecen viables para su selección como sustratos de sinterización.
- Los sustratos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  en forma de compactos en verde, o sinterizados con superficies porosas, no han proporcionado resultados satisfactorios, encontrándose interacciones con las superficies del  $\text{Ti}$ .
- Los gránulos densos de  $\text{ZrO}_2$  han proporcionado la mejor solución como soporte de sinterización, si bien se producen interacciones de las superficies, como demuestra el cambio de composición de los gránulos. La interacción del  $\text{Al}$  con los gránulos de  $\text{ZrO}_2$  descompone la superficie de los mismos.
- La viabilidad de los sustratos  $\text{TiO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiC}$  y  $\text{TiN}$  se debe comprobar experimentalmente. Se deben adoptar protocolos de mantenimiento y regeneración de los sustratos previos a la sinterización de los materiales.

## 6.2 Análisis térmico diferencial de las mezclas

### 6.2.1 Material Ti

En la Figura 6.8 se muestran las curvas de análisis térmico diferencial (DTA) para el material base Ti-Lote 1, ensayado a distintas velocidades de calentamiento/enfriamiento. Para las tres velocidades se observa que se produce una transformación endotérmica durante el calentamiento, correspondiente a la transformación alotrópica  $\alpha \rightarrow \beta$ , y que comienza a temperaturas en torno a 887°C, que concuerda con la temperatura de transformación del Ti puro (882°C). Durante el enfriamiento de las muestras se observa la transformación inversa  $\beta \rightarrow \alpha$ , a temperaturas cercanas a las de la transformación producida durante el calentamiento. Las temperaturas de inicio de las transformaciones ('onset'), y otros datos calculados a partir de las curvas de DTA, se muestran en la Tabla 6.3.

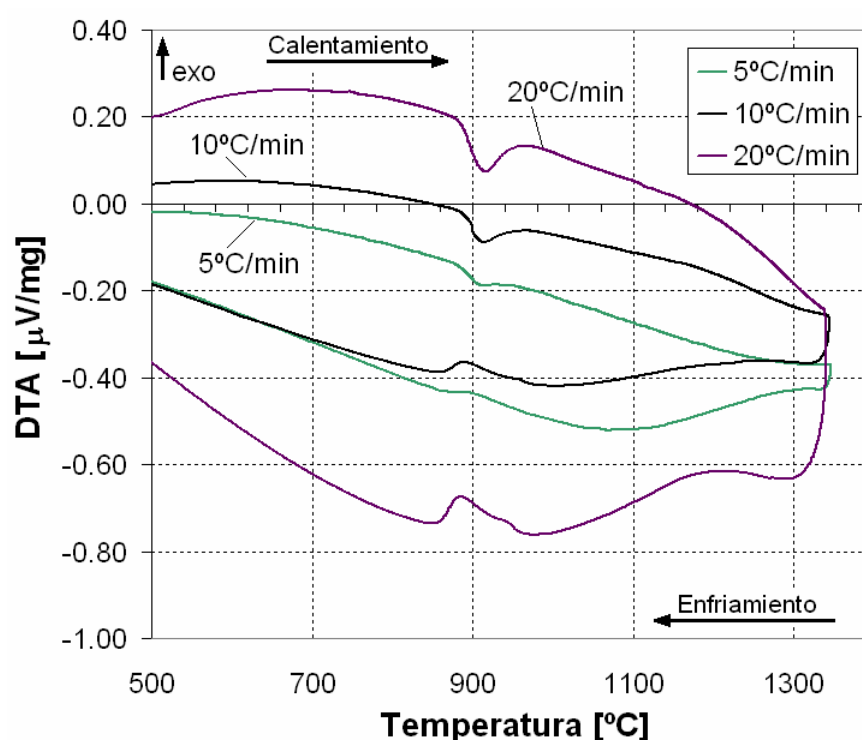


Figura 6.8: Gráficos de DTA para el material base Ti-Lote 1 ensayado hasta 1350°C a diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento

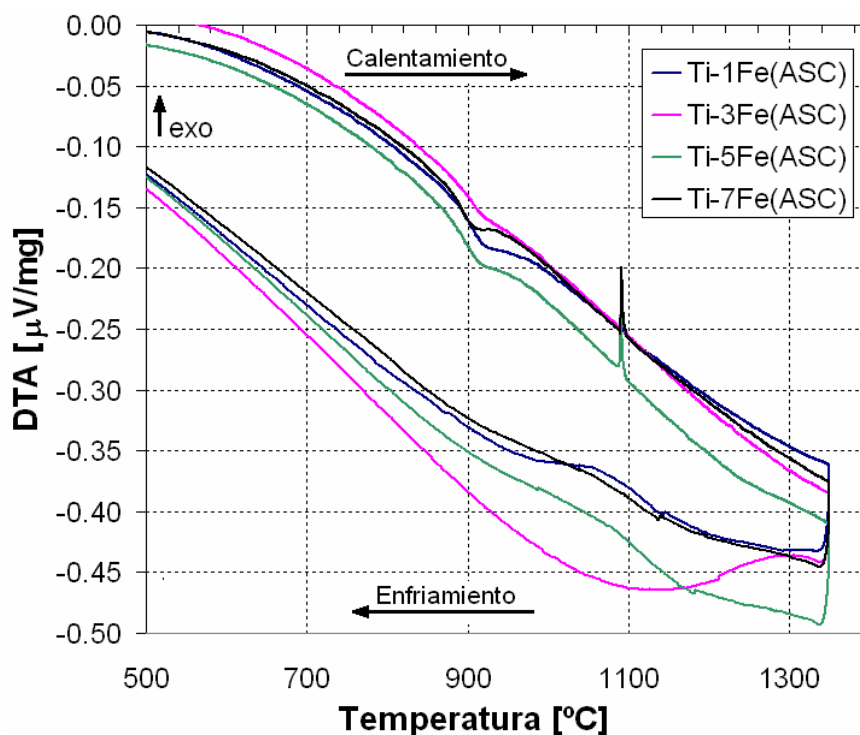
Es interesante señalar que las transformaciones se observan con mayor claridad a las mayores velocidades de calentamiento/enfriamiento. Por otra parte se observa que la reacción inversa  $\beta \rightarrow \alpha$  producida durante el enfriamiento presenta una mayor anchura de pico respecto a la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  producida durante el calentamiento.

**Tabla 6.3:** Cálculo de las temperaturas de onset y de máximo del pico para las transformaciones  $\alpha/\beta$  del material base ensayado a distintas velocidades de calentamiento

Velocidad de calentamiento [°C/min]	Transformación endotérmica $\alpha \rightarrow \beta$			Transformación exotérmica $\beta \rightarrow \alpha$		
	Onset [°C]	Máximo del pico [°C]	Área pico [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$ ]	Onset [°C]	Máximo del pico [°C]	Área pico [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$ ]
5	884	909	663	951	900	-347
10	893	912	870	948	891	-607
20	885	914	601	960	887	-567
Media	887 $\pm$ 5	912 $\pm$ 3	710 $\pm$ 140	893 $\pm$ 7	953 $\pm$ 6	-510 $\pm$ 140

## 6.2.2 Materiales Ti-xFe

En la Figura 6.9 se muestran las curvas de DTA para las mezclas de polvo realizadas con adiciones de Fe ASC100.29. Para las 4 composiciones ensayadas se observa siempre un comportamiento distinto durante el calentamiento y el enfriamiento, debido a la irreversibilidad de los procesos que se producen. Durante el calentamiento de los materiales a 5°C/min, se produce una transformación endotérmica en torno a 900°C, asociada con la transición de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , y una reacción exotérmica en torno a 1090°C asociada a la reacción del Ti-Fe [17, 18]. Durante el enfriamiento no se observan las reacciones inversas a las producidas durante el calentamiento, debido a la irreversibilidad de la reacción Ti-Fe, y a la estabilidad de la fase  $\beta$ , que es retenida en la microestructura de forma metaestable.

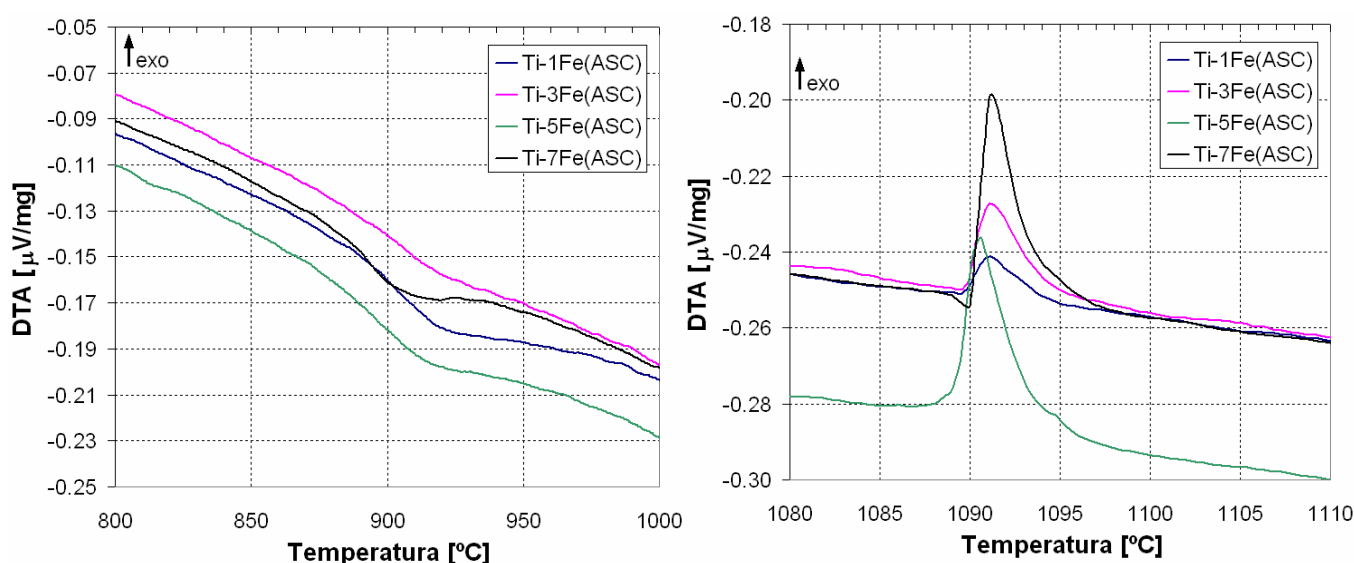


**Figura 6.9:** Gráficos de DTA para las mezclas Ti-xFe(ASC) ensayadas hasta 1350°C a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.



El detalle de las transformaciones que se producen durante el calentamiento se muestra en la Figura 6.10. Las gráficas de la imagen izquierda muestran el detalle de la transformación endotérmica, que corresponde a la transformación de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  del Ti, iniciándose en un intervalo de temperaturas en torno a 882°C (ver Tabla 6.4). Según el diagrama de fases Ti-Fe de la Figura 6.11, la temperatura mínima de transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  es 595°C, que corresponde con la composición eutectoide. Las transformaciones observadas, sin embargo, se producen a temperaturas considerablemente superiores, a partir de 876°C. No se observa una influencia clara del contenido de Fe con las temperaturas de reacción ni con el área de los picos de transformación alotópica.

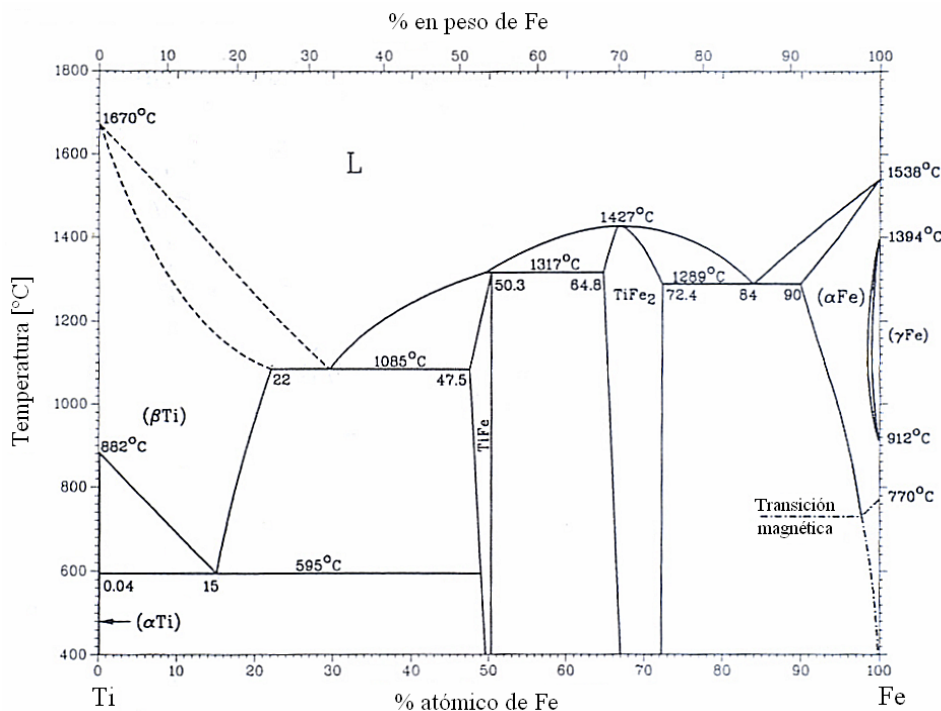
Los picos exotérmicos de la Figura 6.10 (derecha) corresponden a la reacción Ti-Fe, y muestran un aumento de intensidad y de área a medida que aumenta el contenido de Fe, si bien la temperatura a la que comienza la reacción (onset) y la de máximo de reacción son constantes y claramente independientes de la composición. Se observa una diferencia sutil en el pico exotérmico para la composición Ti-7Fe, donde se produce una transformación endotérmica previa al onset, posiblemente indicando la formación de una cierta proporción de fase líquida, no producida o inapreciable en las mezclas con menor contenido de Fe. La cuantificación del área bajo los picos de reacción proporciona una medida proporcional a la variación de entalpía en la reacción, pudiendo obtener una medida cualitativa de la energía implicada en las reacciones. La energía liberada en la reacción Ti-Fe, con el consiguiente aumento de temperatura producido, impide asegurar la formación de fase líquida en zonas donde la composición sea cercana a la eutectoide, que pueda fundir durante la reacción, pero que posiblemente se enmascara tras el pico de la reacción exotérmica.



**Figura 6.10:** Gráficos de DTA para las mezclas Ti-xFe(ASC) calentadas a 5°C/min – Ciclo de calentamiento. Izquierda: detalle endotérmico, Derecha: detalle de la reacción Ti-Fe.

**Tabla 6.4: Cálculo de las temperaturas de Onset y de máximo del pico de reacción para las mezclas Ti-xFe(ASC) ensayadas a 5°C/min**

%Fe	Transformación endotérmica			Reacción exotérmica		
	Onset [°C]	Máximo del pico [°C]	Área pico [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$ ]	Onset [°C]	Máximo del pico [°C]	Área pico [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$ ]
1	888	919	12,32	1090	1091	-0,34
3	890	920	5,23	1090	1091	-0,83
5	876	915	12,21	1089	1091	-1,79
7	882	909	7,86	1090	1091	-1,84



**Figura 6.11: Diagrama de fases Ti-Fe [19]**

Tras los ensayos realizados se ha observado que la reacción exotérmica Ti-Fe es muy dependiente del tamaño de partícula de Fe, siendo prácticamente inapreciable en las mezclas realizadas con adición de Fe carbonilo. A 5°C/min no se produce reacción exotérmica para ninguna de las composiciones realizadas con Fe carbonilo, y es necesario aumentar la velocidad de calentamiento hasta 20°C/min para observar signos de dicha reacción en las mezclas. En la Figura 6.12 se muestran las curvas de DTA para las mezclas realizadas con Fe carbonilo, ensayadas a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. En todas las curvas se observa la transformación endotérmica al igual que en las mezclas realizadas con Fe ASC100.29, pero sin apreciarse la transformación exotérmica. La Figura 6.13 muestra en detalle las zonas de las curvas; la gráfica de la izquierda muestra un descenso progresivo de la temperatura de transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  a medida que aumenta el contenido de Fe, lo que según el diagrama de fases Ti-Fe, indica que parte del Fe se encuentra en solución sólida. La figura derecha muestra picos de baja intensidad para las composiciones a partir del 3% de Fe, correspondientes a la reacción Ti-Fe.

La Figura 6.14 muestra una comparativa del área de los picos exotérmicos encontrados en las mezclas realizadas con Fe ASC100.29 y Fe Carbonilo. La energía liberada en la reacción es muy superior en el caso de las adiciones de Fe ASC100.29, aumentando con el contenido de Fe,

mientras que en las mezclas con adición de Fe carbonilo la energía liberada en las reacciones es muy inferior, e independiente del contenido de Fe.

Al igual que las curvas de DTA obtenidas para los materiales realizados con adiciones de Fe ASC100.29, las curvas de los materiales realizados con adición de Fe carbonilo muestran que las transformaciones producidas durante el calentamiento son irreversibles, al no detectarse las transformaciones inversas durante el enfriamiento.

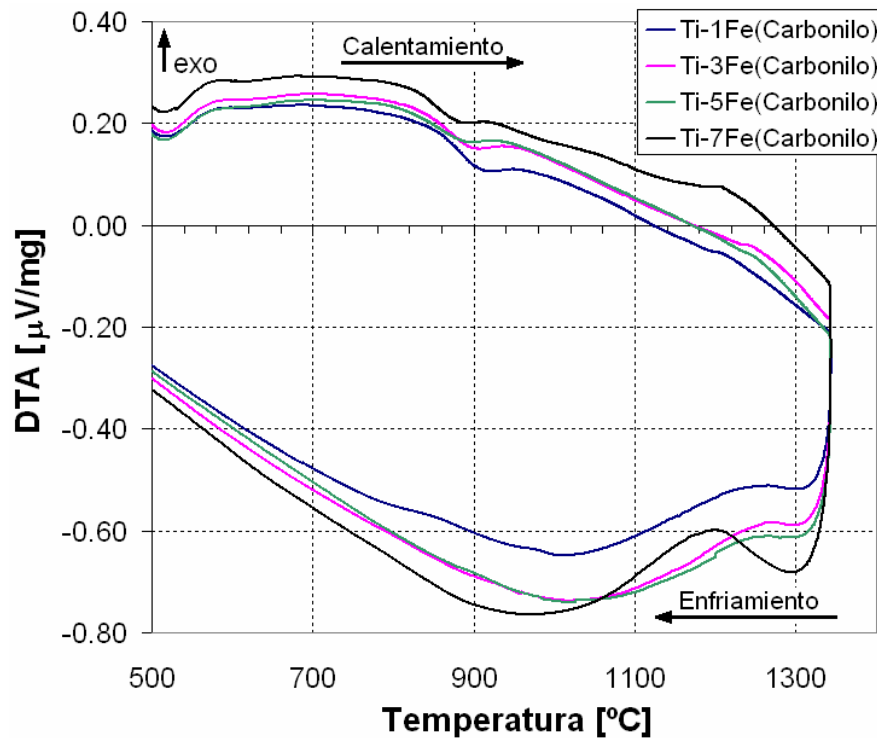


Figura 6.12: Gráficos de DTA para las mezclas Ti-xFe(Carbonilo) ensayadas hasta 1350°C a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 20°C/min.

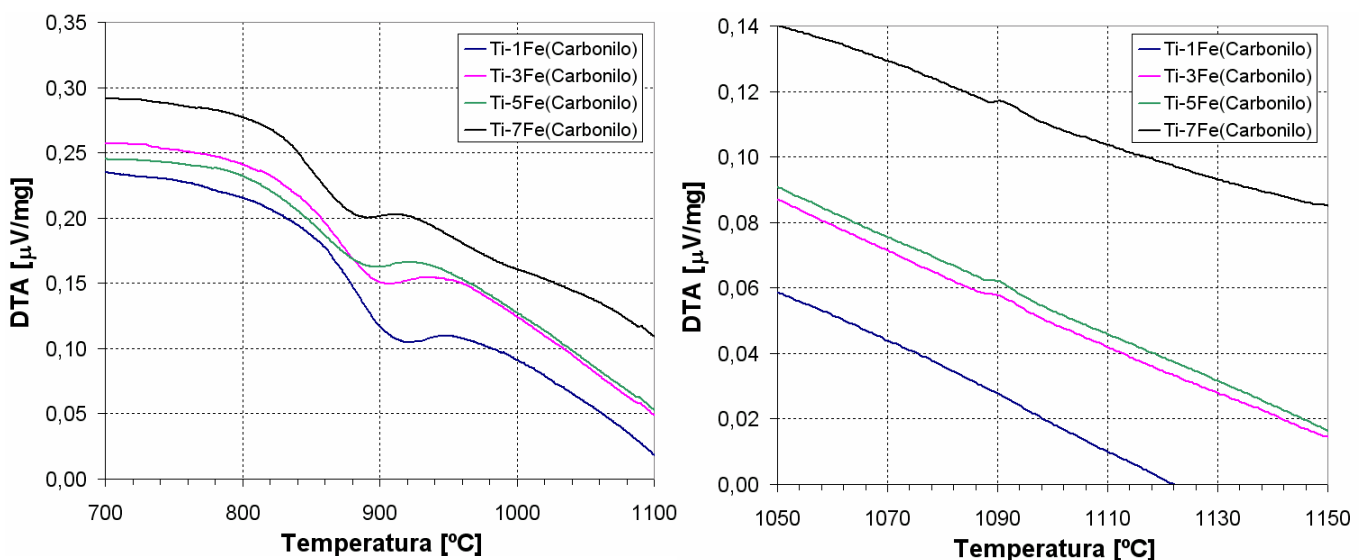


Figura 6.13: Gráficos de DTA de calentamiento a 20°C/min para las mezclas Ti-xFe(Carbonilo). Izquierda: transformación endotérmica, Derecha: detalle de la reacción Ti-Fe.

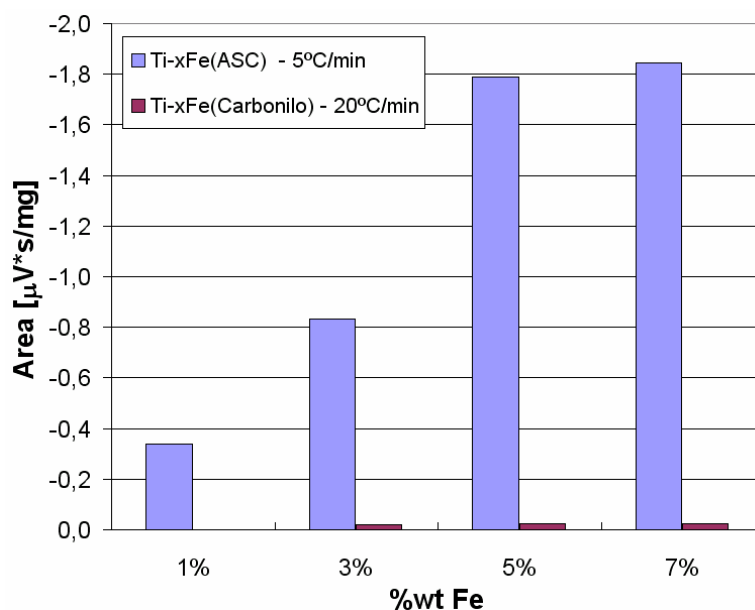


Figura 6.14: Áreas bajo los picos de reacción Ti-Fe en los materiales Ti-xFe

La dependencia de la energía liberada en las reacciones exotérmicas Ti-Fe, con el tipo de adición de Fe, se explica por el contenido de Fe que permanece en forma elemental en el momento de alcanzar la temperatura de inicio de reacción, y que por lo tanto no ha entrado en solución sólida con el Ti. La energía de la reacción aumenta con el contenido de Fe metálico sin difundir. El tamaño pequeño de las partículas de Fe carbonilo permite una completa difusión y solubilización del Fe en el Ti antes de alcanzar la temperatura de ignición de la mezcla. Es necesario emplear velocidades de calentamiento elevadas, de 20°C/min, para alcanzar dicha temperatura antes de que el Fe haya difundido completamente en el Ti, obteniéndose reacciones con muy poca energía liberada. Por el contrario, las adiciones de Fe ASC100.29 presentan una transferencia de masa más lenta, y aún a velocidades de calentamiento bajas, las partículas no se disuelven totalmente en el Ti. El gran tamaño de partícula del Fe ASC100.29, restringe las zonas de contacto con las partículas de Ti debido a su baja superficie específica, aumentando el tiempo necesario para completar la difusión del Fe.

La temperatura de onset, y la temperatura a la que se produce la mayor liberación de energía en la reacción Ti-Fe, se han calculado como promedio de las temperaturas encontradas en los materiales Ti-xFe (ver Tabla 6.5). Los valores encontrados son muy estables para las condiciones estudiadas. La temperatura de onset muestra una desviación típica muy baja para los distintos contenidos de Fe promediados, y poca diferencia entre las muestras ensayadas a 5°C/min y 20°C/min. La temperatura del máximo del pico de reacción es muy estable, independiente de la velocidad de calentamiento, del tamaño de la adición, y de la composición de las mezclas.

Tabla 6.5: Cálculo de los valores medios de las temperaturas de Onset y de máximo del pico de la reacción Ti-Fe

Adición	Velocidad de calentamiento	Onset	Máximo del pico
ASC	5°C/min	1089,6±0,4°C	1091,1±0,4°C
Carbonilo	20°C/min	1087,7±0,9°C	1091,1±0,6°C

### 6.2.3 Materiales Ti-7Fe

Se ha estudiado el comportamiento de las mezclas con un contenido del 7% de Fe a distintas velocidades de calentamiento. En la Figura 6.15 se muestran las curvas de DTA para las mezclas con adición de Fe ASC100.29. Al igual que se ha visto en el apartado anterior, se observa que se produce una reacción exotérmica Ti-Fe, que aumenta en intensidad a medida que se incrementa la velocidad de calentamiento. La reacción exotérmica se aprecia con calentamientos a velocidades a partir de 2°C/min, por lo que se puede afirmar que el uso de Fe ASC100.29 conlleva, inevitablemente, la reacción exotérmica Ti-Fe y, sólo en el caso del calentamiento a 1°C/min, se ha evitado completamente la reacción.

El aumento de la velocidad de calentamiento permite apreciar más claramente la transformación alotrópica, produciéndose una mejor definición del área endotérmica. Se identifica con mayor exactitud la transformación alotrópica  $\alpha \rightarrow \beta$ , por la temperatura de onset de 882°C, mostrada en la Tabla 6.6, y que aparece en el diagrama de fases Ti-Fe de la Figura 6.11. El hecho de que la temperatura de onset sea igual a la de transformación alotrópica del Ti puro, indica que existe una gran parte de Ti en la que no se ha producido la solubilización de Fe, y que se transforma alotrópicamente cuando alcanza la temperatura de 882°C. En la Tabla 6.6 se muestran las temperaturas y áreas características de las curvas DTA mostradas.

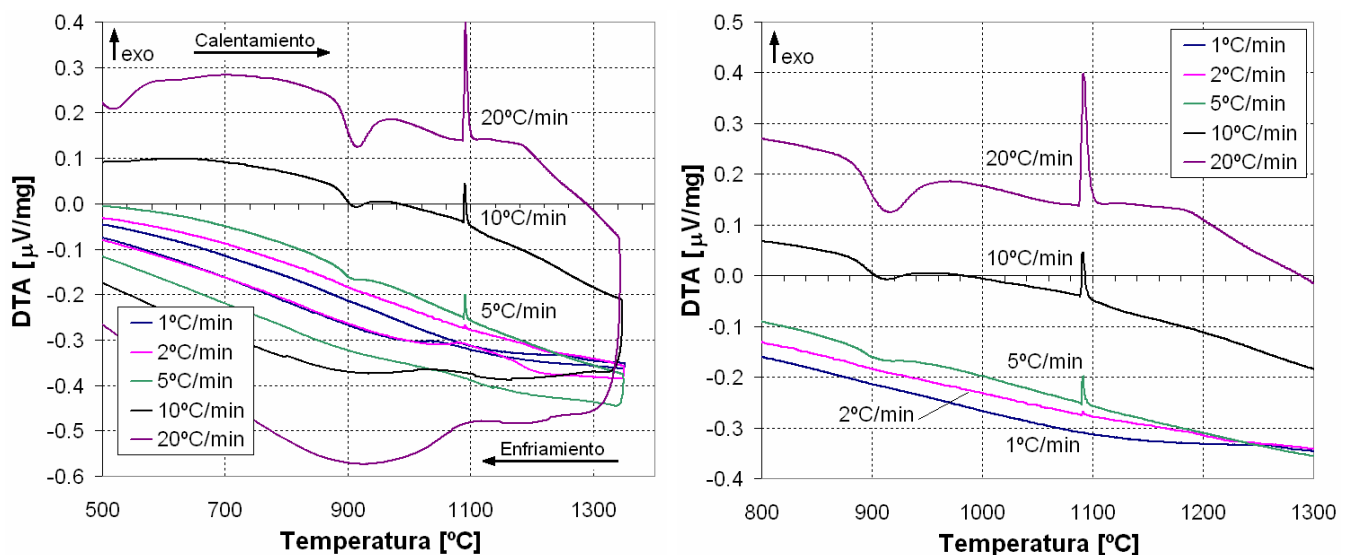


Figura 6.15: Gráficos de DTA para las mezclas Ti-7Fe(ASC) ensayadas hasta 1350°C a diferentes velocidades de calentamiento. Izquierda: ciclo completo, Derecha: detalle del calentamiento.

Tabla 6.6: Cálculo de las temperaturas de onset y de máximo del pico de reacción para las transformaciones y reacciones de los materiales Ti-7Fe(ASC)

Velocidad de calentamiento [°C/min]	Transformación endotérmica			Reacción exotérmica		
	Onset [°C]	Máximo del pico [°C]	Área pico [μV*s/mg]	Onset [°C]	Máximo del pico [°C]	Área pico [μV*s/mg]
1	-	-	-	-	-	-
2	861	912	7,74	1090	1091	-0,63
5	882	909	7,86	1090	1091	-1,84
10	882	911	9,10	1089	1091	-1,98
20	883	914	12,34	1088	1092	-4,75

Las curvas de DTA de las mezclas realizadas con adiciones de Fe carbonilo muestran, sin embargo, poca variación con la velocidad de calentamiento, como se puede apreciar en la Figura 6.16. Sólo a 20°C/min se produce una ligera reacción exotérmica Ti-Fe, ya detallada en el apartado anterior. Las velocidades altas de calentamiento permiten distinguir la transformación alotrópica con más claridad. Se puede apreciar que el pico endotérmico no es tan pronunciado como en el caso de las mezclas realizadas con Fe ASC100.29 (ver Figura 6.15). Este hecho indica que las partículas de Fe carbonilo han difundido estabilizando la fase  $\beta$  del Ti a temperaturas previas a la de la transformación del Ti puro.

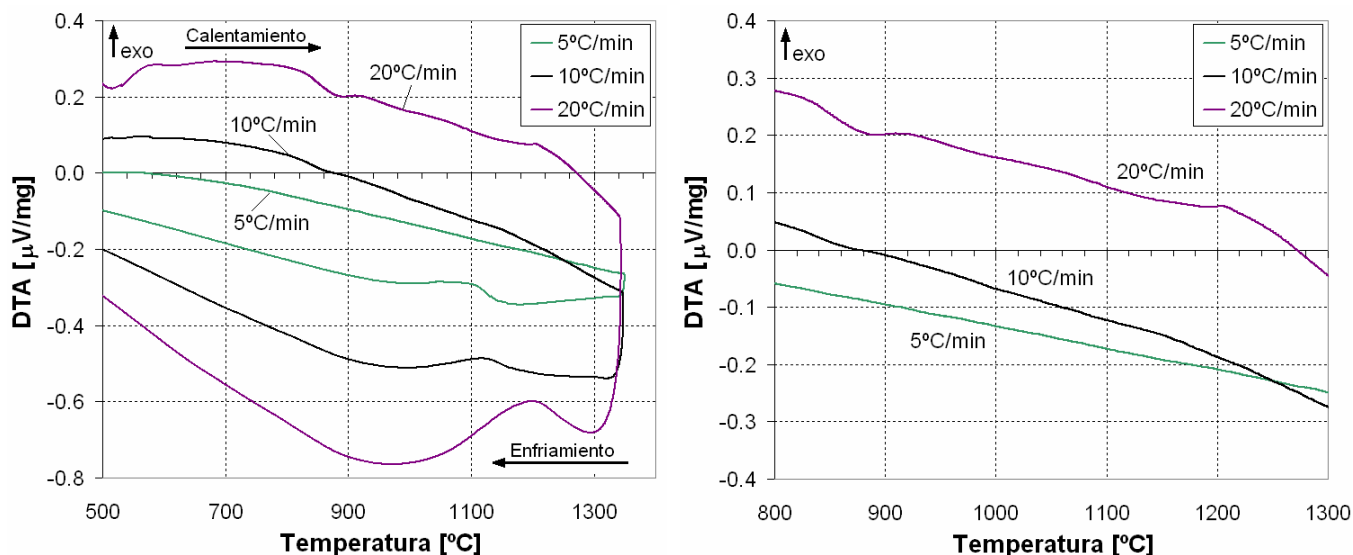


Figura 6.16: Gráficos de DTA para las mezclas Ti-7Fe(Carbonilo) ensayadas hasta 1350°C a diferentes velocidades de calentamiento. Izquierda: ciclo completo, Derecha: detalle del calentamiento.

Las aleaciones realizadas con Fe-25Ti presentan curvas de DTA similares a las distintas velocidades de calentamiento ensayadas (ver Figura 6.17). En ningún caso se aprecia reacción exotérmica, y sí se aprecia un ligero aumento de energía asociada a la transformación alotrópica a medida que aumenta la velocidad de calentamiento. En este caso, la transformación alotrópica también es menos energética que la que se produce en los materiales realizados con Fe ASC100.29, indicando que el Fe-25Ti estabiliza gran parte de fase  $\beta$  antes de alcanzar la temperatura de transformación alotrópica del Ti puro.

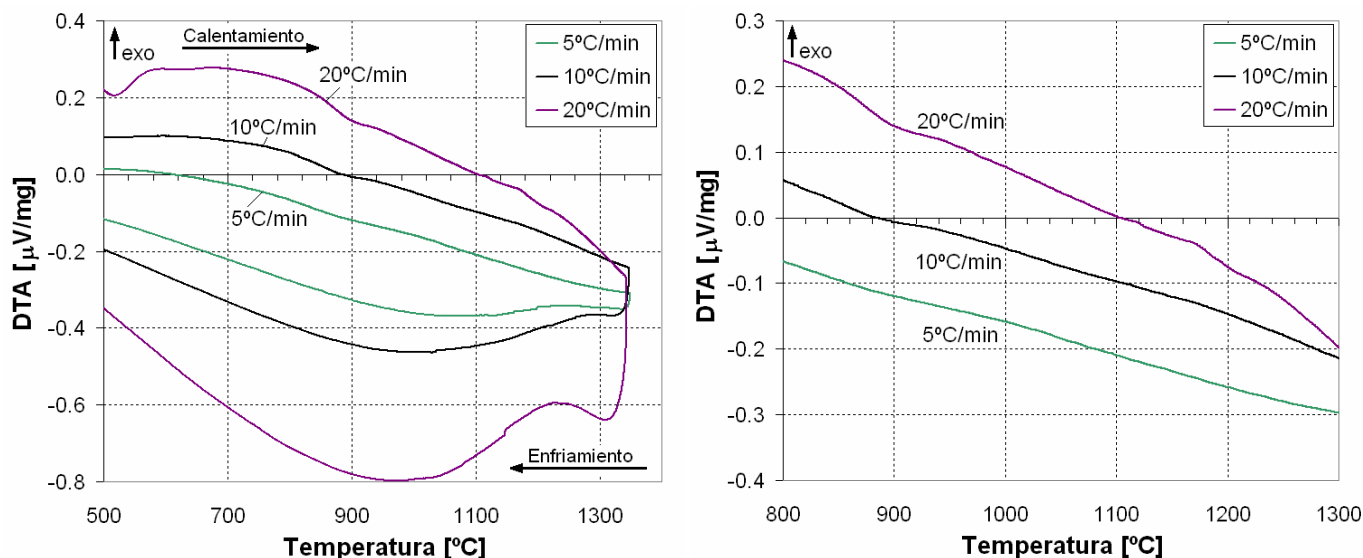
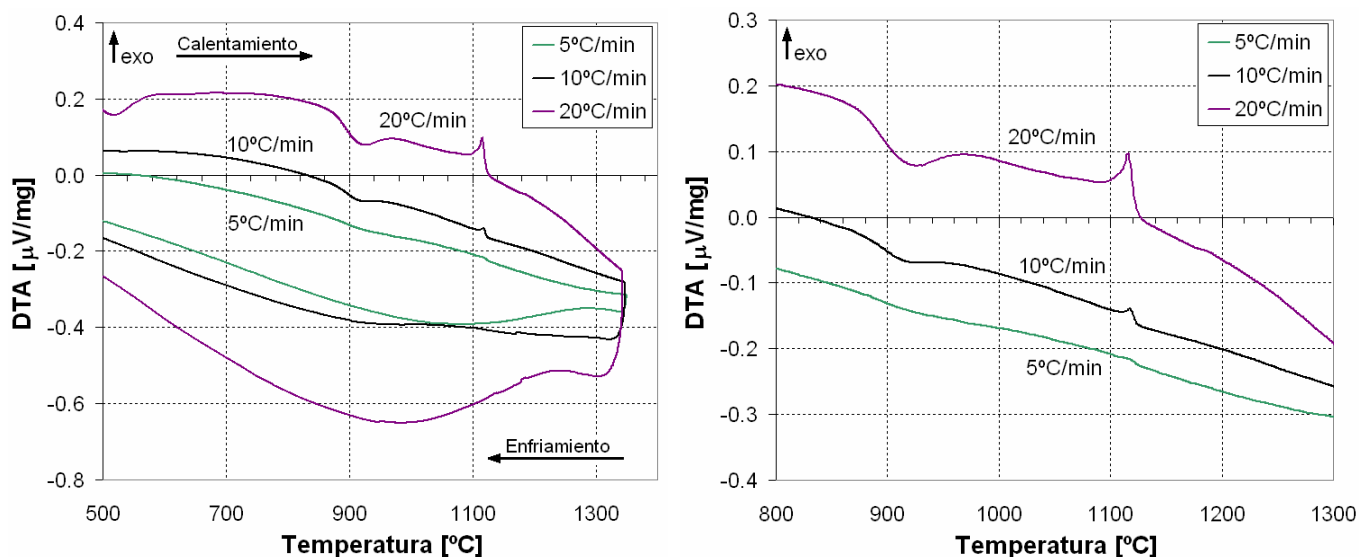


Figura 6.17: Gráficos de DTA para las mezclas Ti-7Fe(Fe-25Ti) ensayadas hasta 1350°C a diferentes velocidades de calentamiento. Izquierda: ciclo completo, Derecha: detalle del calentamiento.

Las curvas de DTA de las mezclas realizadas con adición de acero 430 (ver Figura 6.18) muestran picos de reacción exotérmica de menor intensidad que los que se producen con las adiciones de Fe ASC100.29, si bien presentan una anchura mayor, debido a que la reacción del Ti con el acero 430 presenta una cinética más lenta que la que se produce con el Fe ASC100.29.



**Figura 6.18:** Gráficos de DTA para las mezclas Ti-8%430 ensayadas hasta 1350°C a diferentes velocidades de calentamiento. Izquierda: ciclo completo, Derecha: detalle del calentamiento.

Una diferencia en las curvas DTA de las mezclas realizadas con acero 430, con respecto a las realizadas con Fe elemental y con Fe-25Ti, es que en las realizadas con 430 se aprecia un cambio de altura en la línea base tras la reacción exotérmica, lo que podría indicar un cambio de capacidad calorífica respecto a la de los reactivos. También se aprecia un desplazamiento de los picos de reacción dependiendo del tipo de adición. La Tabla 6.7 muestra las temperaturas medias de onset y de máximo de reacción para las adiciones de Fe ASC100.29 y los aceros 430 y 316. Atendiendo a las desviaciones típicas mostradas en la tabla, se observa que la temperatura de máximo de reacción es muy estable en todas las mezclas, y que se desplaza hacia valores mayores para las mezclas realizadas con adiciones de aceros, especialmente en el caso del acero 430, que aumenta en casi 30°C la temperatura a la que se produce el máximo de reacción respecto al material realizado con Fe ASC100.29.

**Tabla 6.7:** Temperaturas medias de onset y de máximo de los picos de reacción para las adiciones de Fe ASC100.29 y aceros 430 y 316

Mezcla	Onset	Máximo
Ti-7Fe(ASC)	1089°C±1°C	1091°C±1°C
Ti-8%430	1106°C±3°C	1117°C±1°C
Ti-10%316	1069°C±26°C	1098°C±1°C

El diagrama de fases Ti-Cr de la Figura 6.19 muestra que no es posible la formación de fase líquida en el sistema Ti-Cr hasta temperaturas de 1410°C; por tanto, la introducción de Cr no favorece la formación de fase líquida en la reacción. El sistema Fe-Cr tampoco forma fase líquida hasta la temperatura de 1513°C [20].



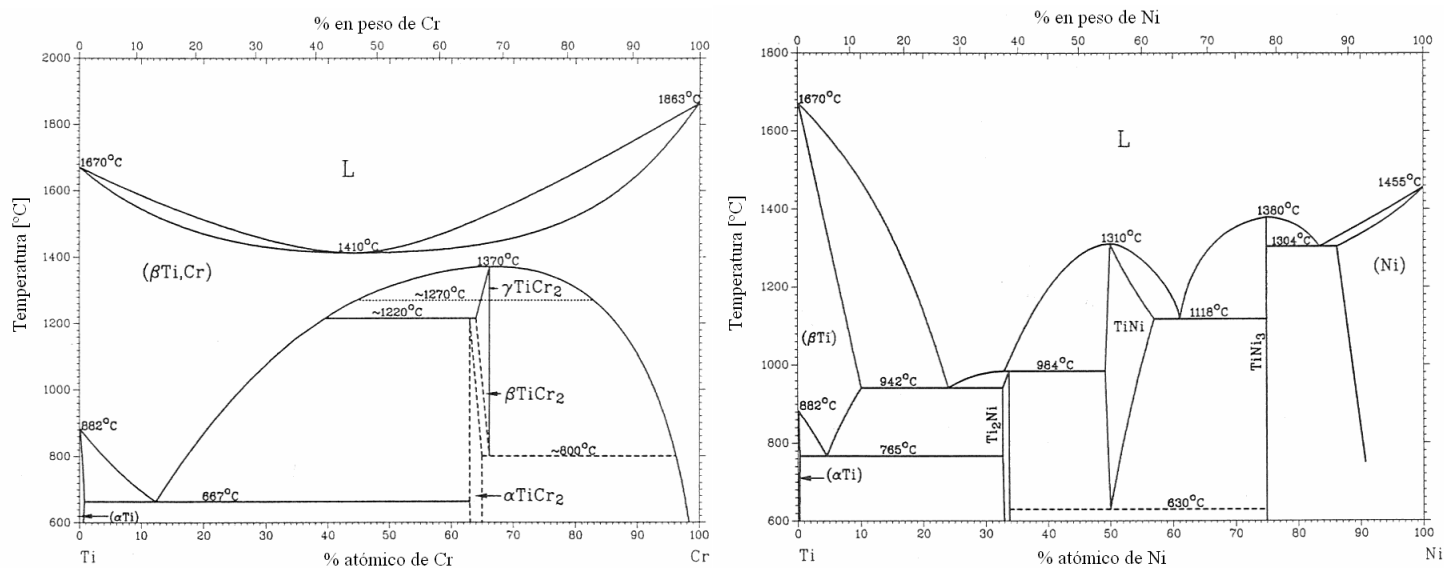


Figura 6.19: Diagramas de fases [19]. Izquierda: diagrama Ti-Cr, Derecha: diagrama Ti-Ni

En la Figura 6.20 se observa que las mezclas con adiciones de acero 316 presentan curvas de DTA muy similares a las de las mezclas con acero 430, con picos exotérmicos de baja intensidad, y con una cinética de reacción más lenta que la mostrada por las mezclas con Fe ASC100.29. El posible cambio de capacidad calorífica también se observa en las mezclas realizadas con acero 316, por lo que la adición de Cr parece la responsable de este efecto. El diagrama de fases Ti-Ni de la Figura 6.19, muestra que, en este caso, es posible la formación de fase líquida a 942°C.

Las interacciones Cr-Ni no favorecen la formación de fase líquida, ya que la temperatura mínima de formación de fase líquida en el sistema Fe-Ni es 1440°C y en el Cr-Ni es 1345°C [20], temperaturas por encima del rango de las temperaturas de sinterización empleadas para estos materiales.

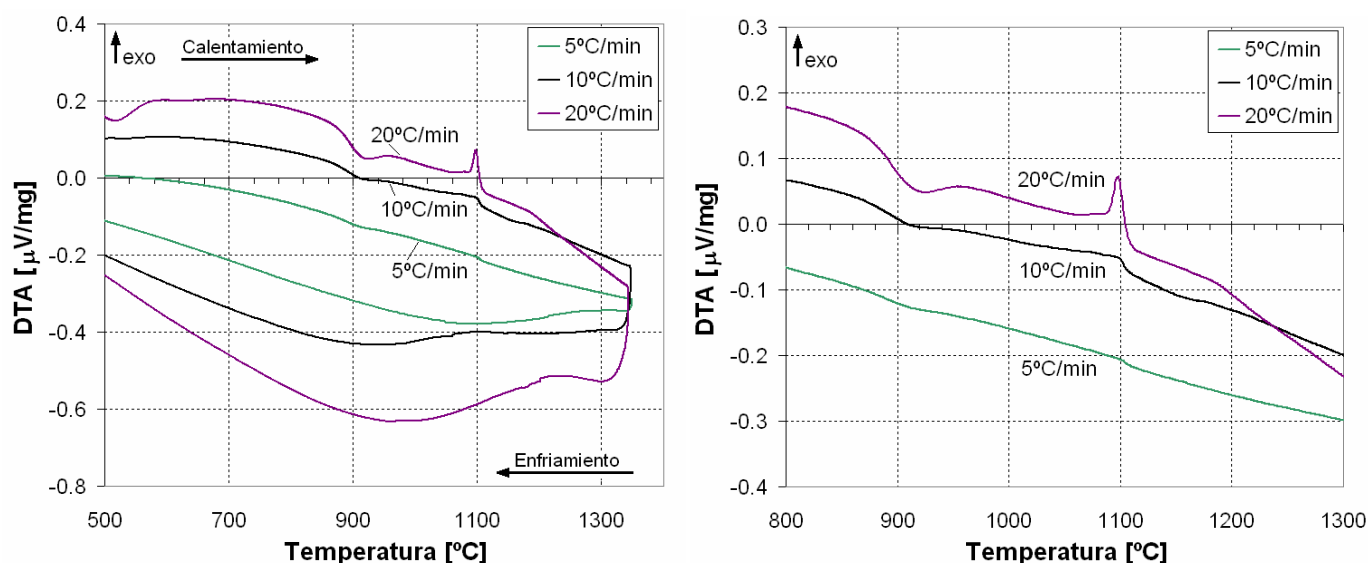


Figura 6.20: Gráficos de DTA para las mezclas Ti-10%316 ensayadas hasta 1350°C a diferentes velocidades de calentamiento. Izquierda: ciclo completo, Derecha: detalle del calentamiento.



En la Figura 6.21 se han representado las áreas de los picos de la reacción exotérmica Ti-Fe para los distintos tipos de adición empleados. Las energías liberadas son similares para las adiciones de Fe ASC100.29, acero 430 y acero 316. No obstante, aunque las áreas de los picos exotérmicos a 1300°C son similares en las tres mezclas, la intensidad (altura) de los picos es mucho menor en las mezclas con 430 y 316, por lo que la reacción se prolonga durante más tiempo. El cálculo del área de reacción de la mezcla con acero 316 a 10°C/min, puede no ser correcto, debido a la poca definición del pico de reacción. Puede que la variación realmente corresponda a un cambio de capacidad calorífica. Las reacciones más definidas (con mayor área y altura) se producen cuando se añaden los polvos de mayor tamaño. Las mezclas realizadas con Fe carbonilo y Fe-25Ti no han presentado reacciones o han sido poco significativas.

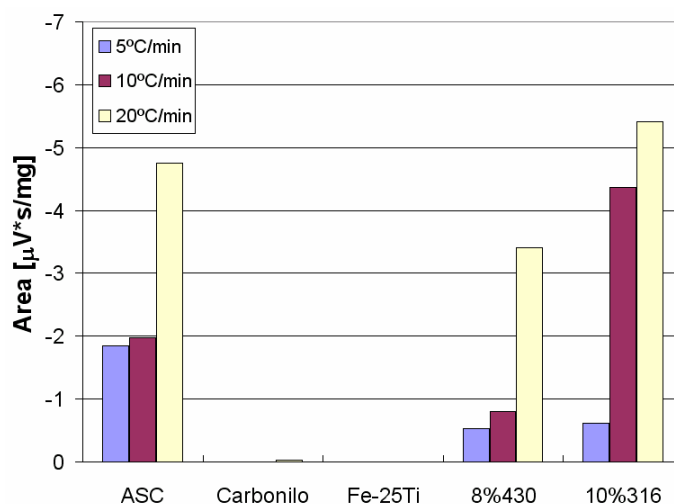


Figura 6.21: Áreas del pico de reacción Ti-Fe para las muestras Ti-7Fe.

#### 6.2.4 Materiales Ti-2Al-7Fe

En la Figura 6.22 se muestran las curvas de DTA de los materiales Ti-2Al-7Fe, realizadas con los distintos tipos de adición de Fe y Al. La adición de un 2% de Al elemental modifica el comportamiento de las mezclas durante la sinterización, introduciendo una reacción exotérmica Ti-Al en torno a 650°C, con una liberación de energía muy superior a la producida por la reacción Ti-Fe. El detalle de las transformaciones y reacciones producidas durante el calentamiento se muestra en las imágenes de la Figura 6.23. Sólo en el caso de la mezcla con adiciones de Fe-25Ti y Fe-50Al no se ha producido ninguna reacción exotérmica. En esta mezcla, tampoco se observan reacciones exotérmicas a mayores velocidades de calentamiento (ver Figura 6.24), aunque sí se obtiene un pronunciamiento de la transformación endotérmica correspondiente al cambio alotrópico  $\alpha \rightarrow \beta$ .

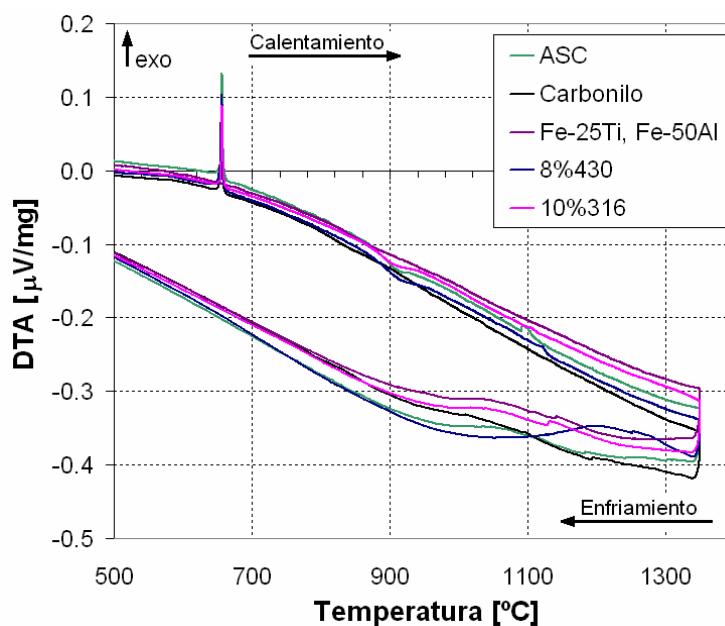


Figura 6.22: Gráficos de DTA para las mezclas Ti-2Al-7Fe ensayadas hasta 1350°C a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.

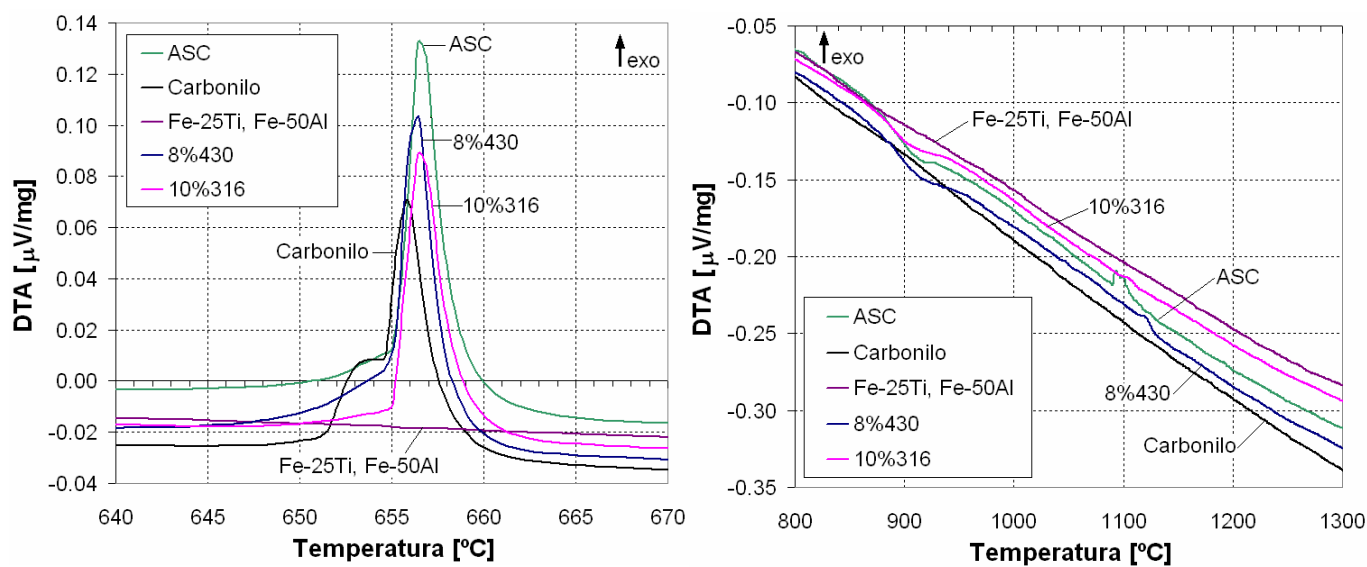


Figura 6.23: Gráficos de DTA para el calentamiento de las mezclas Ti-2Al-7Fe a 5°C/min. Izquierda: detalle de la reacción Ti-Al, Derecha: detalle de la reacción Ti-Fe.

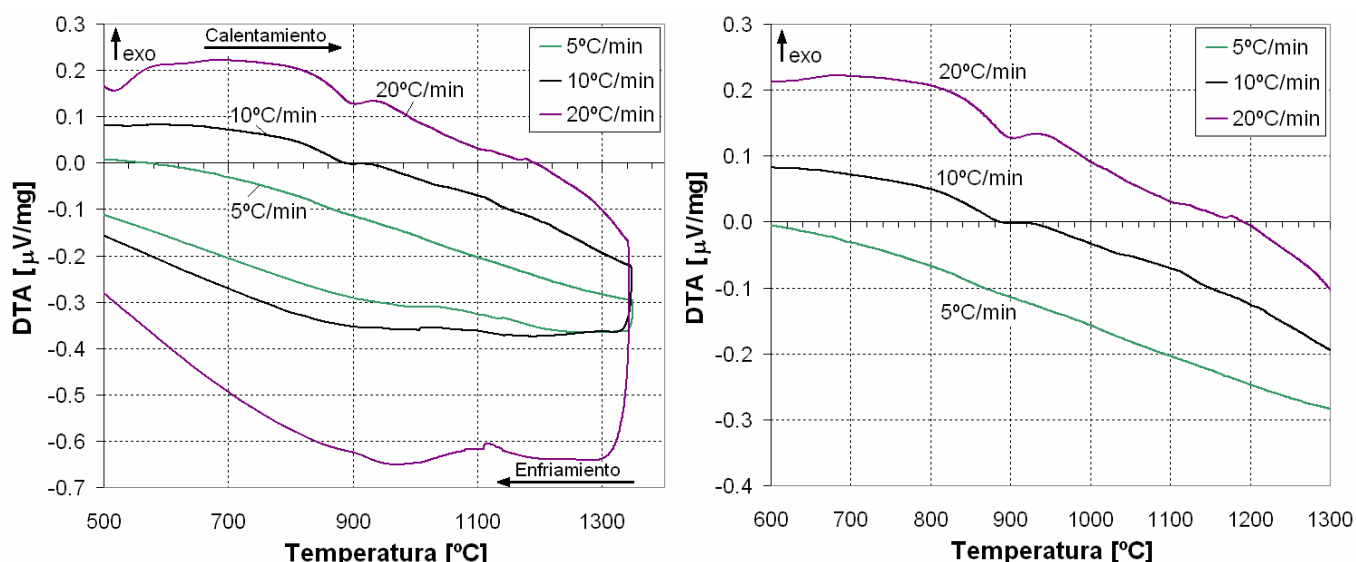


Figura 6.24: Gráficos de DTA para la mezcla Ti-2Al-7Fe(Fe-25Ti, Fe-50Al) ensayada hasta 1350°C a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5, 10 y 20°C/min.

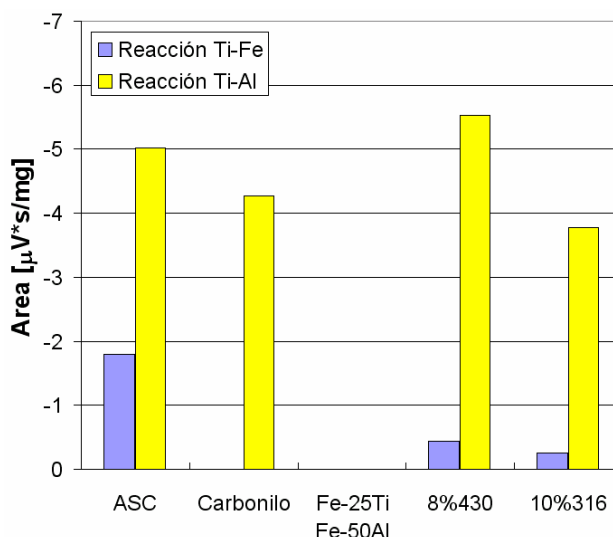
Izquierda: ciclo completo de calentamiento y enfriamiento, Derecha: detalle del calentamiento.

En la Tabla 6.8 se muestran algunos parámetros característicos calculados para los picos de reacción Ti-Al y Ti-Fe, en las mezclas de familia Ti-2Al-7Fe. En algunos casos no ha sido posible calcular las temperaturas de onset debido a la forma del pico de reacción. El máximo del pico de la reacción Ti-Al es independiente de la mezcla, y se sitúa en torno a 656°C. La reacción Ti-Fe en las mezclas Ti-2Al-7Fe presenta temperaturas de onset y de máximo de reacción que varían con la mezcla, al contrario de lo que sucede en los materiales Ti-7Fe.

Tabla 6.8: Cálculo de las temperaturas de Onset y de máximo del pico de reacción para las reacciones Ti-Al y Ti-Fe en materiales Ti-2Al-7Fe a 5°C/min

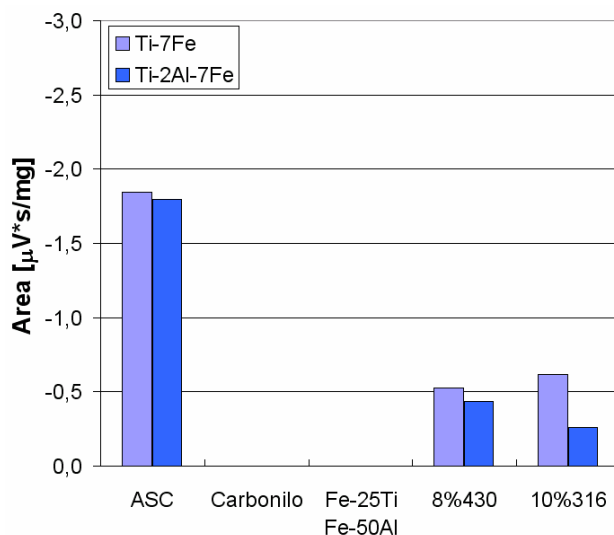
Muestra	Reacción Ti-Al			Reacción Ti-Fe		
	Onset [°C]	Máximo del pico [°C]	Área pico [μV*s/mg]	Onset [°C]	Máximo del pico [°C]	Área pico [μV*s/mg]
ASC	-	656	-5,02	1089	1094	-1,79
Carbonilo	-	656	-4,28	-	-	-
Fe-25Ti, Fe-50Al	-	-	-	-	-	-
8%430	655	656	-5,53	1112	1121	-0,43
10%316	-	656	-3,77	1097	1105	-0,26

El área de los picos exotérmicos Ti-Fe y Ti-Al, para las mezclas realizadas con las distintas adiciones a 5°C/min, se ha representado en la Figura 6.25. Para todas las mezclas, la reacción Ti-Al libera más energía que la reacción Ti-Fe.



**Figura 6.25:** Áreas de los picos de reacción Ti-Fe y Ti-Al en las mezclas Ti-2Al-7Fe. Velocidad de calentamiento 5°C/min

La reacción exotérmica Ti-Fe se ve modificada en las mezclas Ti-2Al-7Fe con respecto a las mezclas Ti-7Fe, produciéndose cambios en la cinética y en la intensidad de las reacciones. En los materiales Ti-2Al-7Fe, los picos de la reacción Ti-Fe son más anchos y menos intensos, lo que muestra que la reacción es más lenta y que el aumento de temperatura es menor que el producido en los materiales Ti-7Fe. En la Figura 6.26 se muestra que la energía liberada en la reacción Ti-Fe a 5°C/min es similar en ambas familias de materiales, con una ligera disminución de la energía liberada para las mezclas de la familia Ti-2Al-7Fe. La causa de esta disminución es la menor cantidad de Ti libre presente en la mezcla, debido a la reacción previa de parte del Ti con el 2% de Al y a la reacción previa Ti-Fe que ha podido producirse debido al aumento local de temperatura durante la reacción Ti-Al.

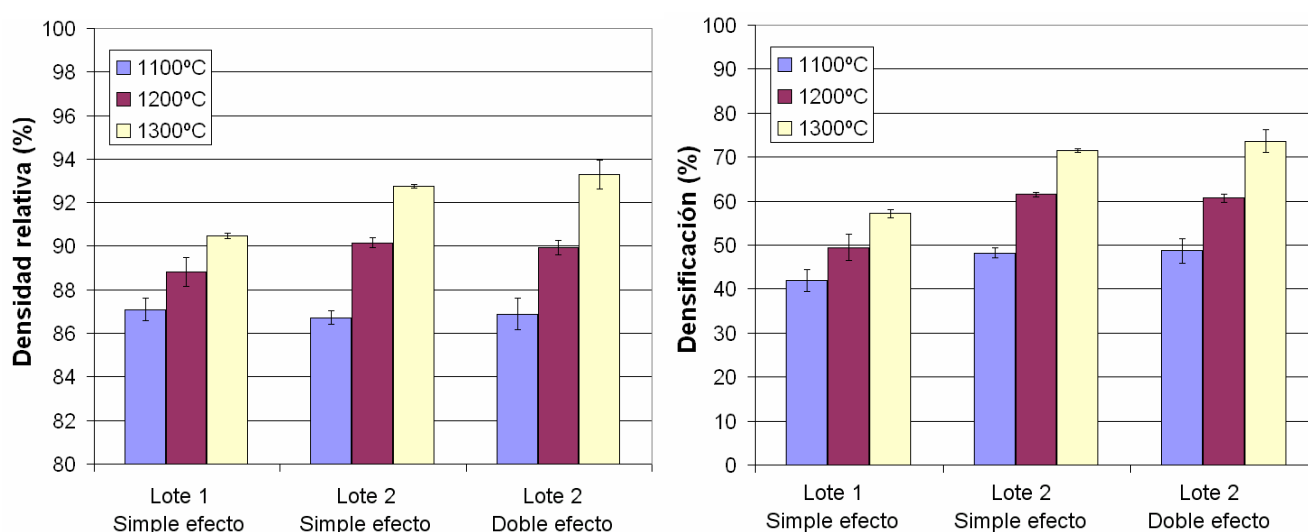


**Figura 6.26:** Comparación de áreas de los picos de reacción Ti-Fe en las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe. Velocidad de calentamiento 5°C/min

### 6.3 Estudio de sinterabilidad de los materiales

#### 6.3.1 Materiales Ti

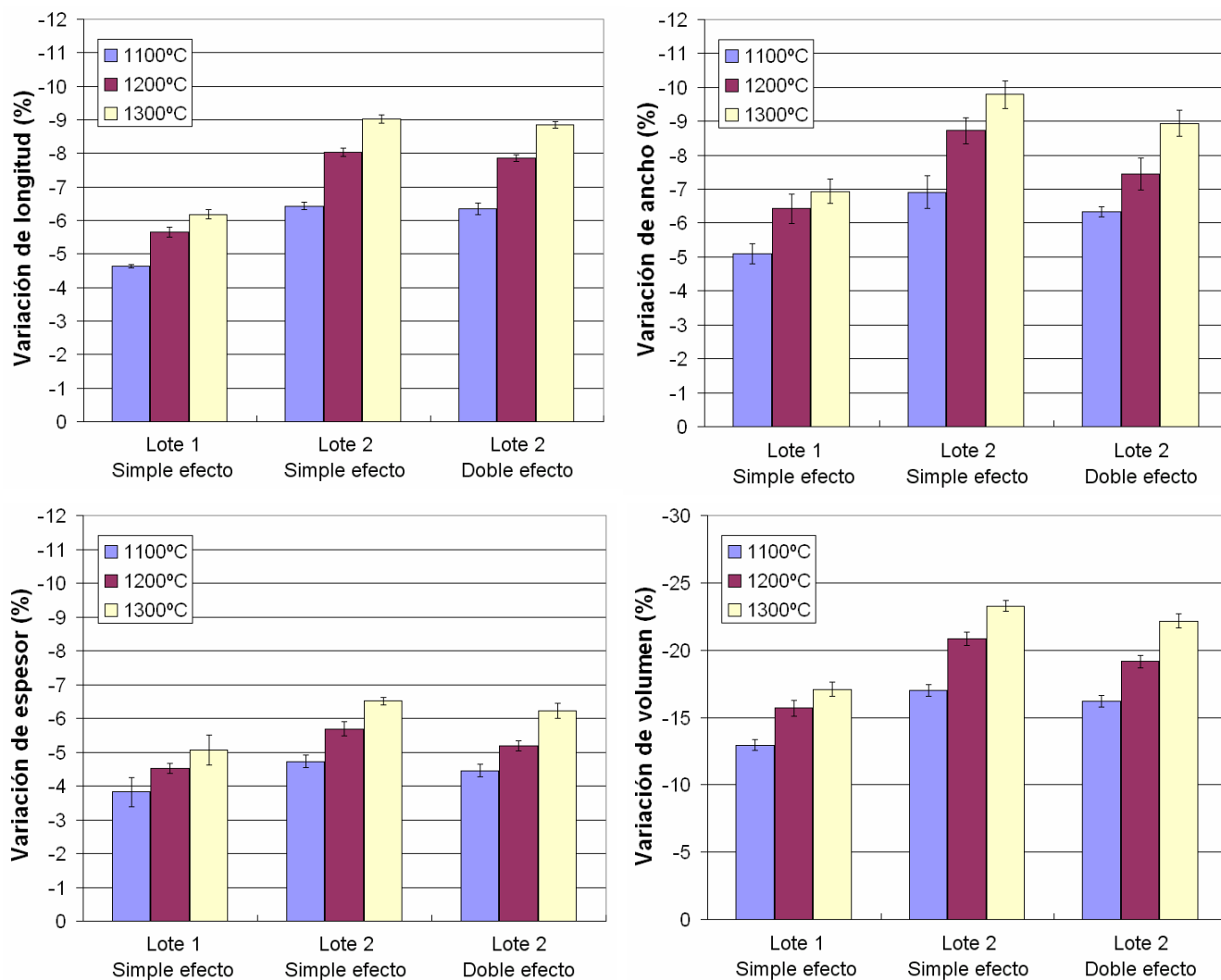
Los valores de densidad alcanzados en los materiales de Ti base sinterizados se muestran en la Figura 6.27 izquierda. Para ambos lotes de Ti, y en las dos condiciones de prensado, se observa un incremento de la densidad con la temperatura de sinterización, obteniendo densidades máximas cercanas al 94% de la teórica a 1300°C. Respecto a la influencia del lote de polvo de Ti, los materiales realizados con el lote 2 alcanzan una mayor densidad que los realizados con el lote 1, justificado por el menor tamaño de partícula del lote 2, junto con la mayor superficie específica del polvo. El tipo de prensado no parece tener influencia significativa en la densidad de los materiales sinterizados. Aunque la densidad en verde de los materiales realizados con el lote 1 es notablemente superior a la de los materiales realizados con el lote 2 (ver capítulo 5), sin embargo, los últimos alcanzan mayores valores de densidad tras la sinterización, presentando una mayor densificación, superior al 70% a 1300°C (ver Figura 6.27 derecha).



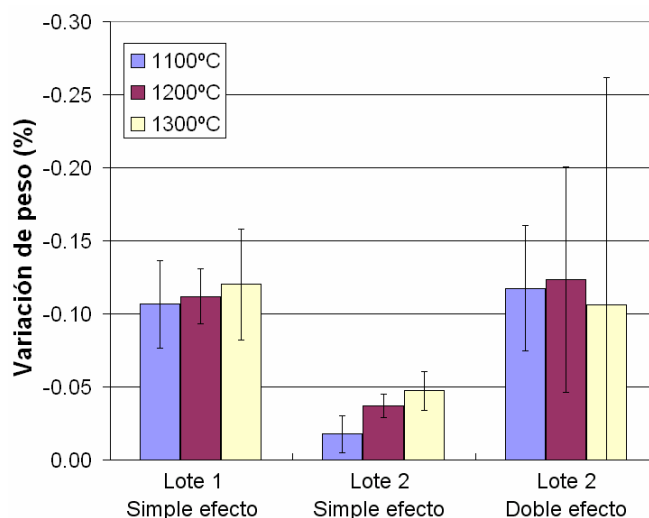
**Figura 6.27: Valores de densidad relativa y densificación de los materiales de Ti base de los lotes 1 y 2, compactados en prensas de simple y doble efecto, y sinterizados a distintas temperaturas durante 1h**

La menor densidad en verde de los materiales realizados con el lote 2, junto a su mayor densificación, produce unas variaciones dimensionales superiores a las observadas para los materiales del lote 1. En la Figura 6.28 se muestran las variaciones de longitud, ancho, espesor y volumen de los materiales sinterizados. Las mayores variaciones dimensionales se producen en los materiales realizados con el lote 2 prensados con simple efecto, llegando a presentar una contracción de longitud del 9%. Las variaciones dimensionales experimentadas por los materiales realizados con el lote 1 son inferiores pero, en todo caso, presentan valores elevados, de hasta el 6% en la longitud de las muestras. Las elevadas contracciones dimensionales de los materiales se traducen en variaciones de volumen entre el 10% y el 25% para las distintas condiciones de procesado.

En la Figura 6.29 se muestra la variación de peso de los materiales tras la sinterización. La mayor contribución de la disminución de peso corresponde a la evaporación del lubricante procedente del prensado. Sin embargo, la pérdida de peso crece con el aumento de la temperatura de sinterización, por lo que ésta también se atribuye a la sublimación del Ti a altas temperaturas así como a la difusión del Ti hacia el sustrato de sinterización.



**Figura 6.28:** Variaciones dimensionales para los materiales de Ti base de los lotes 1 y 2, compactados en prensas de simple y doble efecto, y sinterizados a distintas temperaturas durante 1h



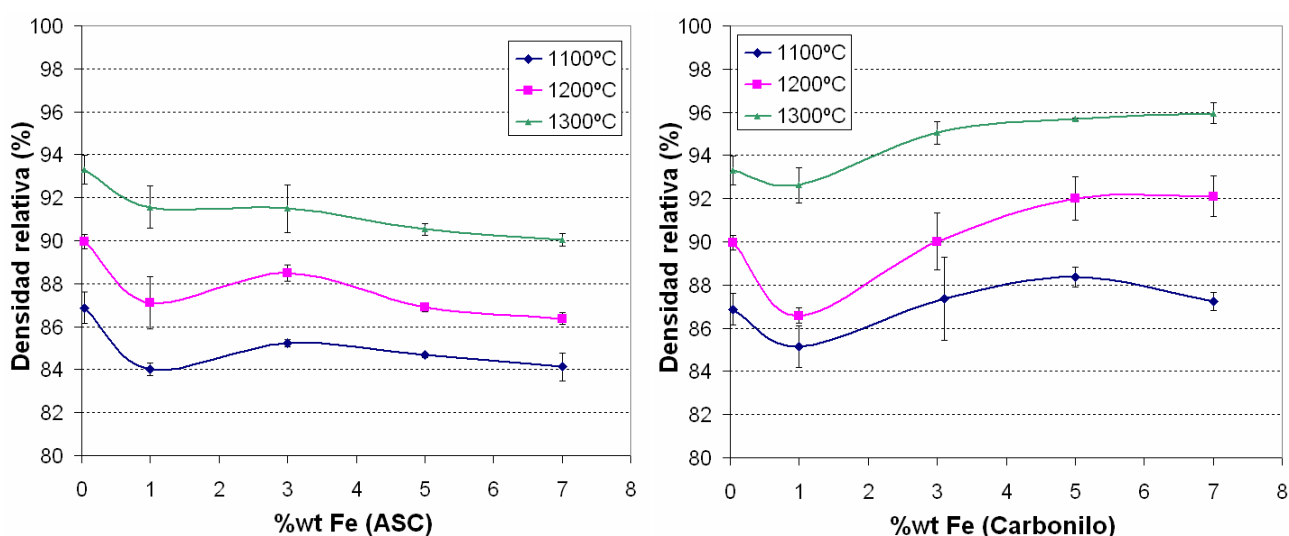
**Figura 6.29:** Variación de peso para los materiales de Ti base de los lotes 1 y 2, compactados en prensas de simple y doble efecto, y sinterizados a distintas temperaturas durante 1h

La primera explicación para justificar la gran diferencia entre las pérdidas de peso del lote 1 y el lote 2 prensados con simple efecto, puede ser la distinta aplicación de lubricante en etapas diferentes del trabajo experimental. Otra hipótesis para justificar la menor pérdida de peso de los materiales del lote 2, puede obedecer a su menor densidad en verde y alta densificación, que mantiene la difusión en estado sólido de la sinterización durante un mayor tiempo. Posteriormente, una vez la sinterización deja de progresar por alcanzarse una alta densidad, los procesos de sublimación y difusión hacia el sustrato toman mayor importancia. En cualquier caso, esta hipótesis debería comprobarse experimentalmente en compactos prensados sin lubricante.

La mayor pérdida de peso de los materiales compactados con doble efecto está justificada por el uso de mayor cantidad de lubricante, necesario para garantizar la lubricación de las paredes en las condiciones ensayadas.

### 6.3.2 Materiales Ti-xFe

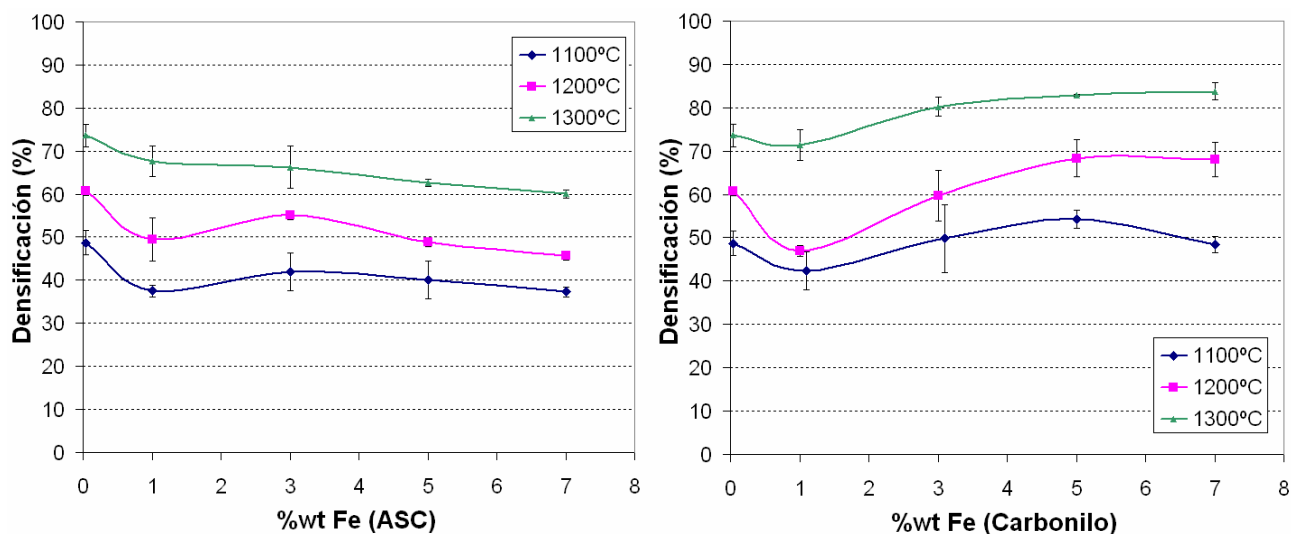
El tamaño de partícula de las adiciones y el contenido de Fe de las mezclas, tienen una influencia clara en la sinterabilidad de los materiales. En la Figura 6.30 se muestra la densidad relativa de los materiales sinterizados con diferente contenido de Fe, empleando adiciones de Fe ASC100.29 (izquierda) y de Fe carbonilo (derecha). En las figuras se observa que la adición de Fe ASC100.29 afecta negativamente a la sinterabilidad de los materiales, obteniéndose densidades relativas inferiores a las del material base (0% Fe), y con una tendencia decreciente a medida que aumenta el contenido de Fe ASC100.29. Por el contrario, las adiciones de Fe carbonilo mejoran la sinterabilidad de los materiales para contenidos mayores al 3% de Fe, con una tendencia creciente con el contenido de Fe, alcanzándose densidades cercanas al 96% en los materiales con un 7% de Fe sinterizados a 1300°C.



**Figura 6.30: Densidad relativa de los materiales Ti-xFe sinterizados a distintas temperaturas.**  
**Izquierda: adiciones de Fe ASC100.29, Derecha: adiciones de Fe carbonilo**  
*(Condiciones: Lote 2 – doble efecto – 60min)*

La densificación de los materiales disminuye con el contenido de Fe ASC100.29, mientras que aumenta con el contenido de Fe carbonilo. En la Figura 6.31 se muestran los valores de densificación, donde se puede decir que los materiales realizados con Fe carbonilo presentan valores por encima del 80%, mientras que los materiales realizados con Fe ASC100.29

presentan, en todos los casos, valores de densificación por debajo de los del material base. El pequeño tamaño del polvo de Fe carbonilo favorece la difusión, aumentando la sinterabilidad de las mezclas con respecto a la del polvo base.



**Figura 6.31: Densificación de los materiales Ti-xFe sinterizados a distintas temperaturas.**

**Izquierda: adiciones de Fe ASC100.29, Derecha: adiciones de Fe carbonilo**

(Condiciones: Lote 2 – doble efecto – 60min)

Algunos autores han observado que la introducción de Fe beneficia la densificación del Ti [21], debido al alto coeficiente de difusión del Fe en Ti, y al aumento del coeficiente de autodifusión del Ti en presencia de Fe [22]. El Fe tiene un mecanismo de difusión intersticial en el Ti, que le confiere una velocidad de difusión inusualmente rápida. Por otro lado, la presencia de Fe, Ni y Co, aumentan el coeficiente de autodifusión del Ti, así como la difusividad de especies como el Al [23]. El mayor coeficiente de difusión del Fe en Ti respecto al coeficiente de autodifusión del Ti, facilita la movilidad de los átomos de Fe, promoviendo la sinterización y aumentando la densificación de las mezclas. Este comportamiento no se observa en los materiales realizados con Fe ASC100.29, que disminuyen la densificación con respecto al material base. Tampoco se observa para contenidos de Fe carbonilo del 1%.

Se han identificado dos factores clave que explican la porosidad provocada por las adiciones de Fe en los materiales. En primer lugar, el coeficiente de difusión del Fe en Ti es aproximadamente 4 órdenes de magnitud mayor que el del Ti en Fe, por lo que se produce una difusión asimétrica que es preferente en la dirección  $\text{Fe} \rightarrow \text{Ti}$ , originando porosidad del tipo Kirkendall en las zonas donde inicialmente se sitúan las partículas de Fe. En la Tabla 6.9 se muestran algunos valores de difusividad en sistemas Fe-Ti [24-26]. Se observa que el coeficiente de difusión del Ti en  $\alpha\text{Fe}$  es dos órdenes de magnitud mayor que el que tiene en  $\gamma\text{Fe}$ . Por tanto, la difusión de Ti en  $\alpha\text{Fe}$  produce menos asimetría que en la fase  $\gamma\text{Fe}$ . El cambio alotrópico del Fe puro se produce a 912°C, por lo que el Fe elemental se encuentra en fase  $\gamma$  a las temperaturas de sinterización. Sin embargo, el diagrama de fases Ti-Fe de la Figura 6.11 muestra que  $\alpha\text{Fe}$  es estable a temperaturas muy elevadas, siempre que exista previamente un mínimo del 1,5%wt de Ti en solución sólida [19].

Según los datos de Nakajima [25, 26], el Fe presenta muy poca variación del coeficiente de difusión con la concentración de Fe disuelto en  $\beta\text{Ti}$ . Por tanto, durante todo el proceso de difusión, la velocidad de difusión del Fe en Ti siempre es varios órdenes de magnitud mayor que la del Ti en Fe.



Tabla 6.9: Datos de difusividad entre el Ti y el Fe

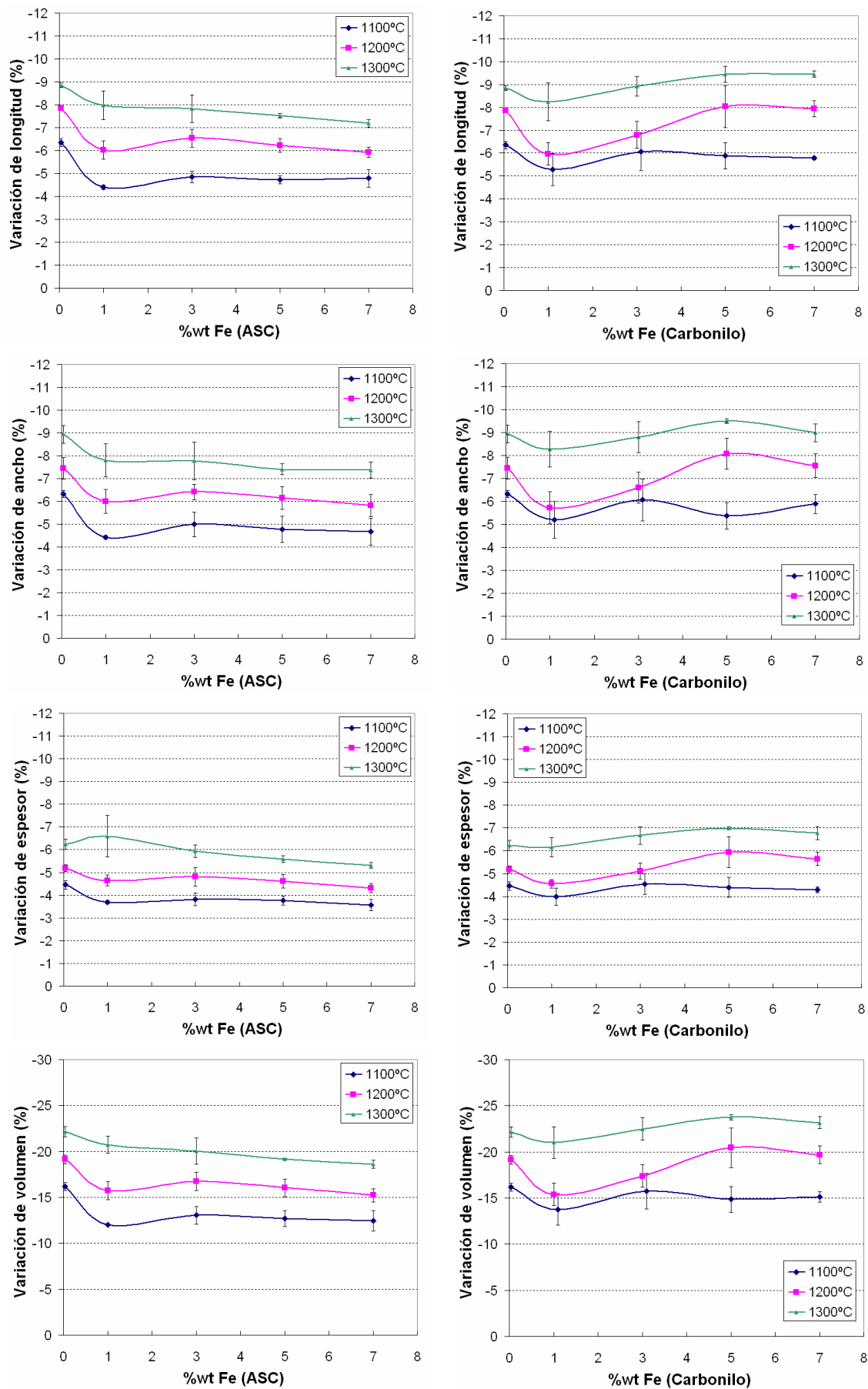
Dirección de difusión		T[°C]	D <sub>0</sub> [m <sup>2</sup> /s]	D [m <sup>2</sup> /s]	Q [kJ/mol]	Referencia
Ti → αFe		1000	-	2,1·10 <sup>-14</sup>	-	Kieback [24]
		1300	-	1,8·10 <sup>-12</sup>	-	
Ti → γFe		1000	-	7,2·10 <sup>-16</sup>	-	
		1300	-	6,8·10 <sup>-14</sup>	-	
Fe → βTi		1000	-	2,9·10 <sup>-12</sup>	-	
		1300	-	3,1·10 <sup>-11</sup>	-	
Fe → αTi		522	1,0·10 <sup>-6</sup>	2,03·10 <sup>-15</sup>	124,8	Nakajima [25, 26]
		809		9,01·10 <sup>-13</sup>		
Fe → β(Ti-xFe) <sup>*</sup>	Ti	1071°C	7,8·10 <sup>-6</sup>	5,41·10 <sup>-12</sup>	157,9	
	Ti-1Fe	1071°C	1,4·10 <sup>-6</sup>	4,56·10 <sup>-12</sup>	141,5	
	Ti-4Fe	1071°C	2,5·10 <sup>-5</sup>	3,60·10 <sup>-12</sup>	175,5	
	Ti-11Fe	1071°C	3,4·10 <sup>-3</sup>	2,83·10 <sup>-12</sup>	234,3	

\* Composiciones adaptadas a %wt

El segundo factor que contribuye al aumento de porosidad es el proceso de sinterización reactiva que se produce en los materiales, y que se ha estudiado anteriormente mediante el análisis térmico diferencial de las mezclas. La formación de poros es común en sistemas en los que se produce este tipo de sinterización [27]. Además, el aumento de temperatura provocado por las reacciones exotérmicas, puede originar una cierta cantidad de fase líquida transitoria, distribuyendo líquido entre los capilares de las partículas y generando poros de gran tamaño difíciles de cerrar durante la sinterización. Algunos trabajos previos con Ti-Al han mostrado que, en sistemas reactivos donde también se produce difusión asimétrica, la porosidad es difícil de eliminar. Incluso empleando temperaturas por debajo de la temperatura de ignición y tiempos largos de sinterización, se produce porosidad del tipo Kirkendall, que provoca densidades similares a las obtenidas tras el proceso de sinterización reactiva. La disminución del tamaño de partícula, o la molienda mecánica de los componentes, evita la generación de porosidad de gran tamaño, alcanzándose densidades muy superiores a las obtenidas con mezclas convencionales de polvos [28].

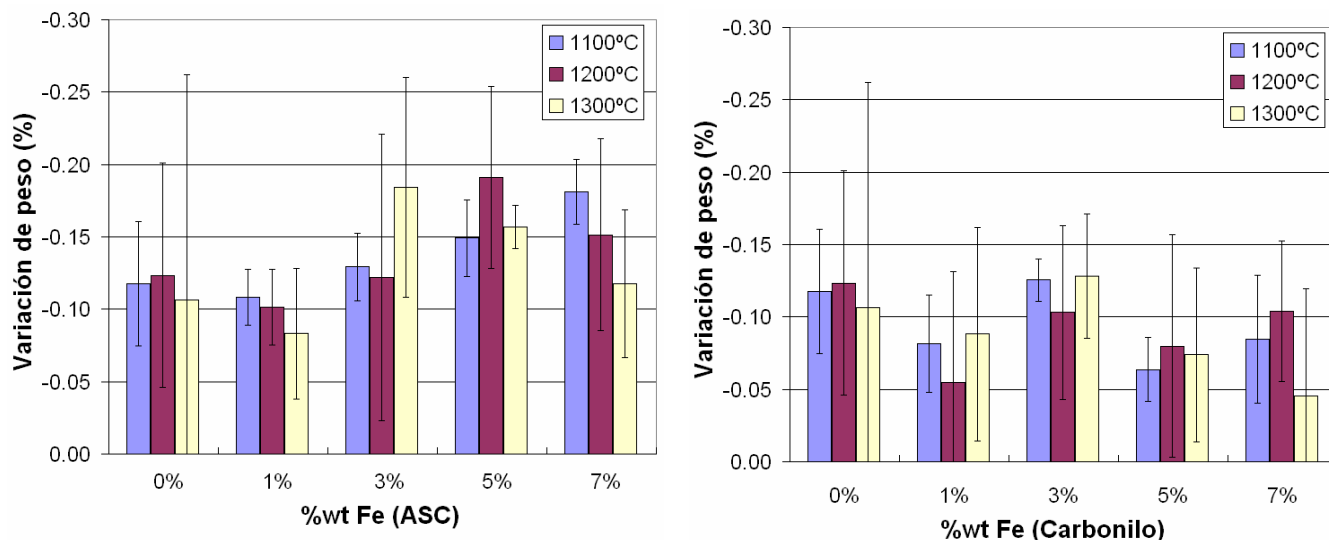
Los bajos valores de densidad alcanzados por los materiales realizados con Fe ASC100.29 se justifican por los dos factores anteriores. En el caso del Fe carbonilo, sólo se produce porosidad por el efecto Kirkendall, ya que no se han identificado reacciones exotérmicas en las mezclas. Los materiales con un 1% de Fe carbonilo pierden densificación con respecto al material base, mientras que los materiales con contenidos superiores aumentan su densificación.

Las variaciones dimensionales experimentadas por los materiales son coherentes con los valores de densidad y densificación, siguiendo su misma tendencia. En la Figura 6.32 se muestran las variaciones dimensionales experimentadas por los materiales tras la sinterización. En todos los casos las contracciones son elevadas, disminuyendo apreciablemente con respecto al material base para los materiales realizados con Fe ASC100.29, y aumentando ligeramente para los materiales realizados con adición de Fe carbonilo. Las contracciones en el plano de compactación (longitud y ancho) muestran valores similares, ambas superiores a la contracción de la muestra en la dirección de compactación (espesor). Las variaciones dimensionales de los materiales oscilan entre el 3% y el 10%, que se traducen en una variación de volumen entre el 10% y el 25%.



**Figura 6.32: Variaciones dimensionales de los materiales Ti-xFe sinterizados a distintas temperaturas.**  
**Izquierda: adiciones de Fe ASC100.29, Derecha: adiciones de Fe carbonilo**  
*(Condiciones: Lote 2 – doble efecto – 60min)*

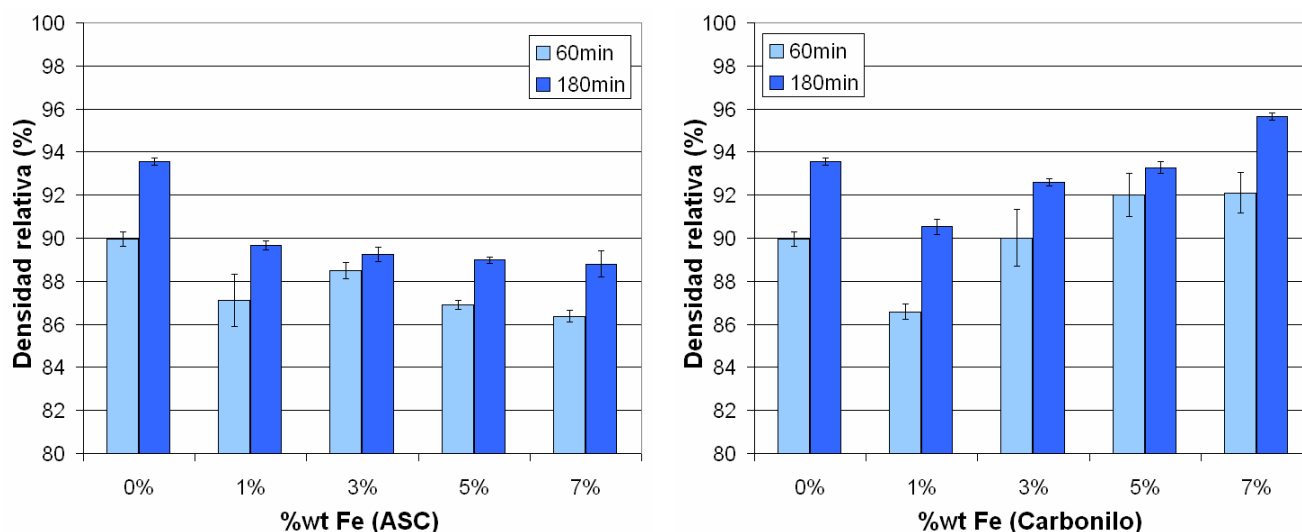
La variación de peso observada tras la sinterización muestra una gran variabilidad para los materiales realizados con ambos tipos de adición, obteniéndose valores mayores en los materiales realizados con Fe ASC100.29. No se aprecian tendencias con el contenido de Fe ni con la temperatura de sinterización. La mayor disminución de peso de los materiales realizados con Fe ASC100.29 probablemente obedece al mayor contenido de lubricante empleado en estas mezclas, que exigían un mayor contenido en las paredes de la matriz, y que fue dosificado manualmente en función del comportamiento del material durante la extracción del compacto.



**Figura 6.33: Variación de peso de los materiales Ti-xFe sinterizados a distintas temperaturas de sinterización. Izquierda: adiciones de Fe ASC100.29, Derecha: adiciones de Fe carbonilo**  
(Condiciones: Lote 2 – doble efecto – 60min)

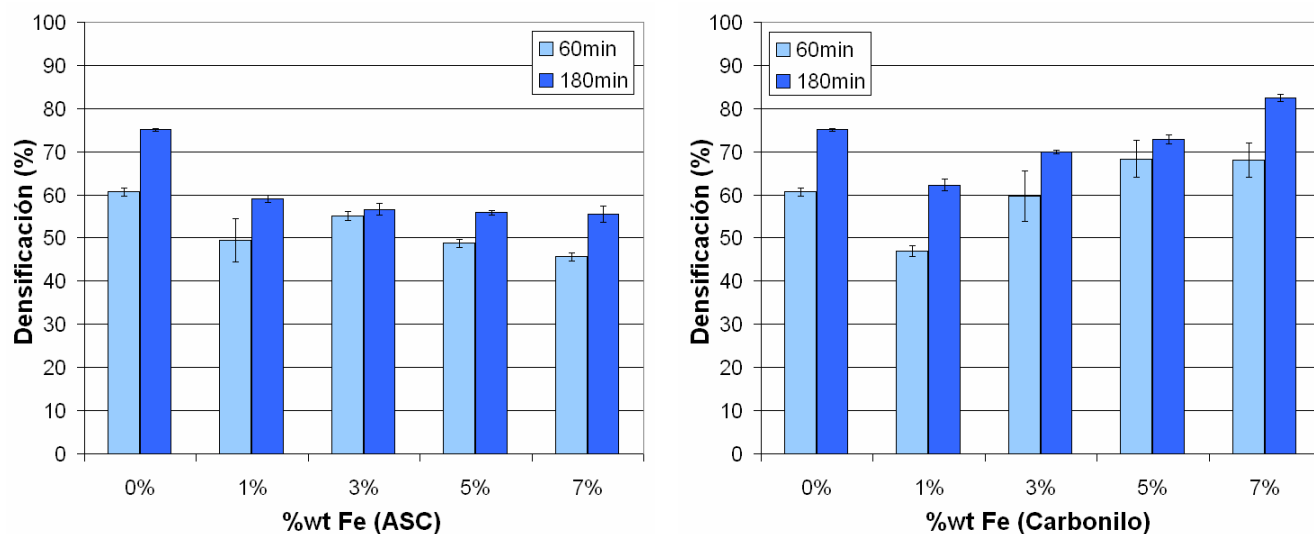
### 6.3.2.1 Efecto del tiempo de sinterización

En la Figura 6.34 se han representado los valores de densidad de los materiales Ti-xFe sinterizados a 1200°C durante tiempos de 60 y 180 minutos. El aumento del tiempo de sinterización produce incrementos moderados en la densidad de los materiales, con un efecto menor al que se consigue con el aumento de temperatura de sinterización hasta 1300°C (ver Figura 6.30).



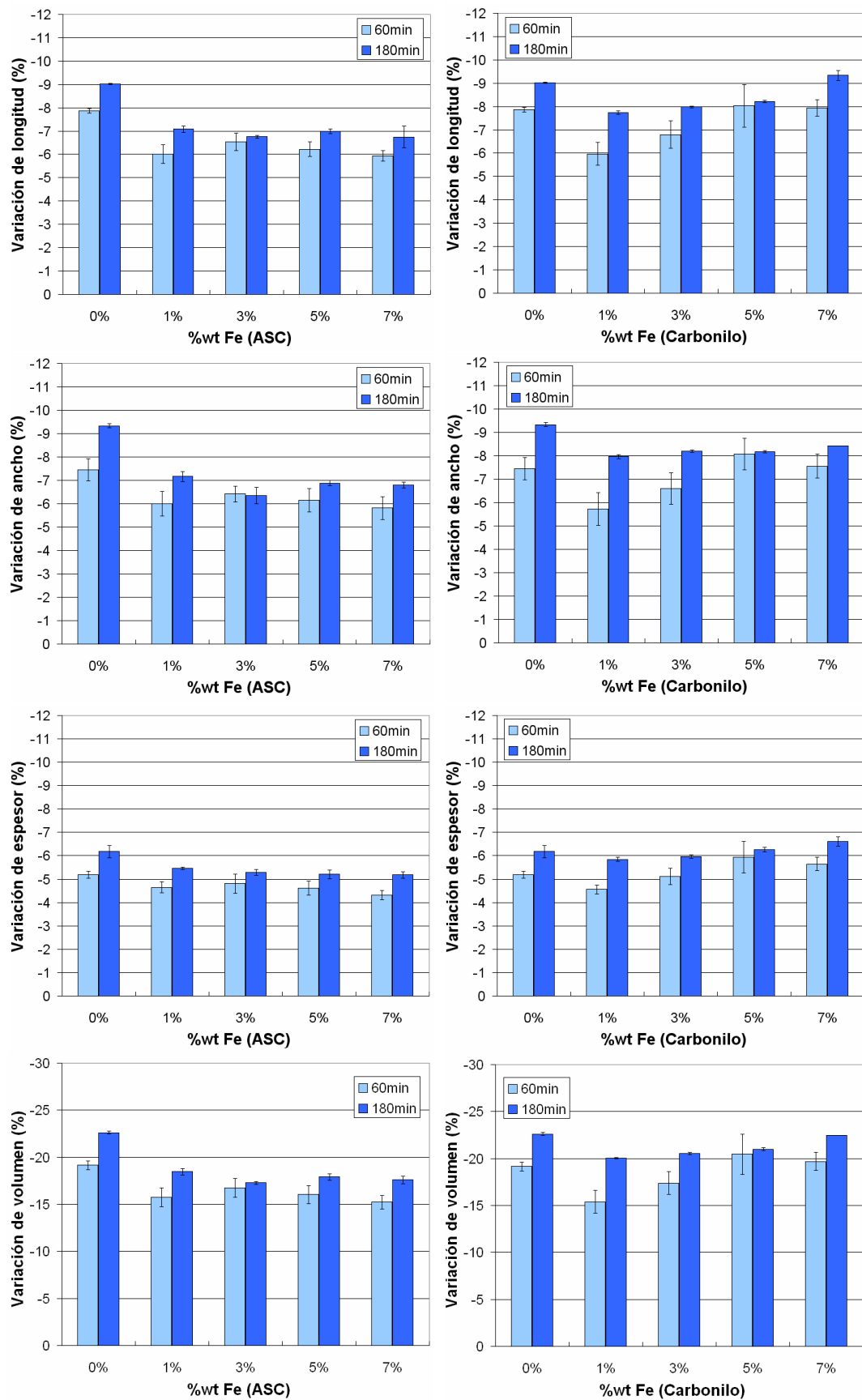
**Figura 6.34: Densidad relativa de los materiales Ti-xFe sinterizados a 1200°C durante 60min y 180min. Izquierda: adiciones de Fe ASC100.29, Derecha: adiciones de Fe carbonilo**  
(Condiciones: Lote 2 – doble efecto – 1200°C)

Respecto a los valores de densificación mostrados en la Figura 6.35, ésta aumenta ligeramente en los materiales sinterizados a 1200°C durante 180 minutos respecto a los sinterizados durante 60 minutos, sin embargo, tampoco alcanza los valores obtenidos en las muestras sinterizadas a 1300°C durante 60 minutos (ver Figura 6.31).

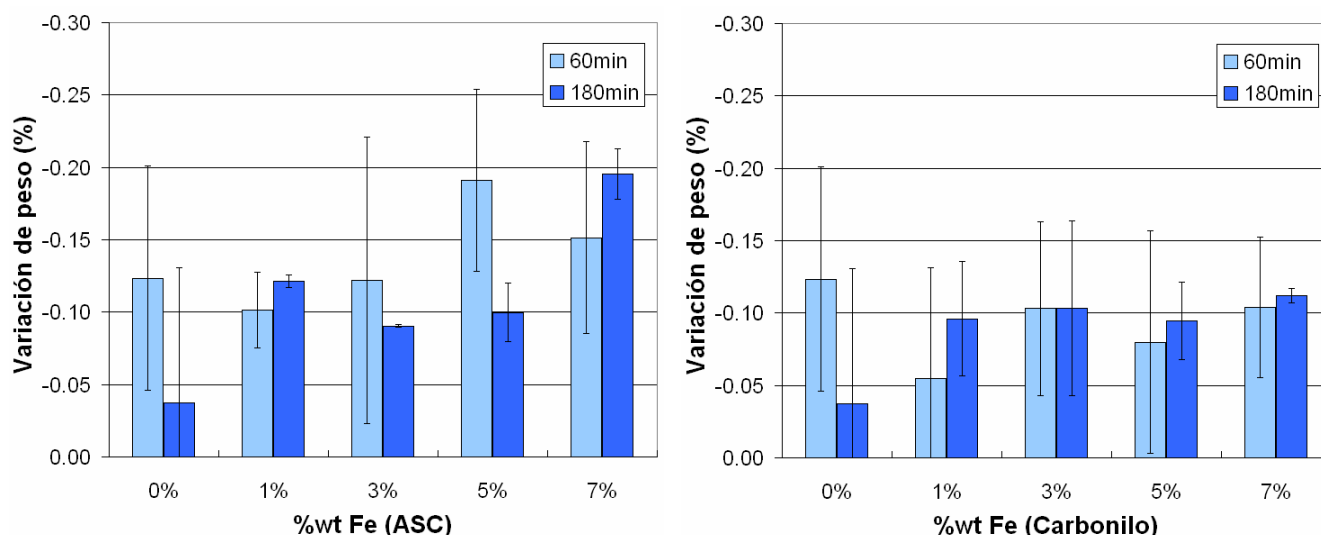


**Figura 6.35: Densificación de los materiales Ti-xFe sinterizados a 1200°C durante 60min y 180min.**  
**Izquierda: adiciones de Fe ASC100.29, Derecha: adiciones de Fe carbonilo**  
*(Condiciones: Lote 2 – doble efecto – 1200°C)*

Las variaciones dimensionales de los materiales sinterizados durante 60 y 180 minutos se muestran en la Figura 6.36. Los materiales sinterizados durante 180 minutos presentan variaciones ligeramente superiores a los de 60 minutos, siendo en todos los casos diferencias pequeñas. La variación de peso tras la sinterización se muestra en la Figura 6.37. En este caso tampoco se observa dependencia de la variación de peso con el tiempo de sinterización, lo que indica que la pérdida de peso debe mayoritariamente a la evaporación del lubricante del prensado.



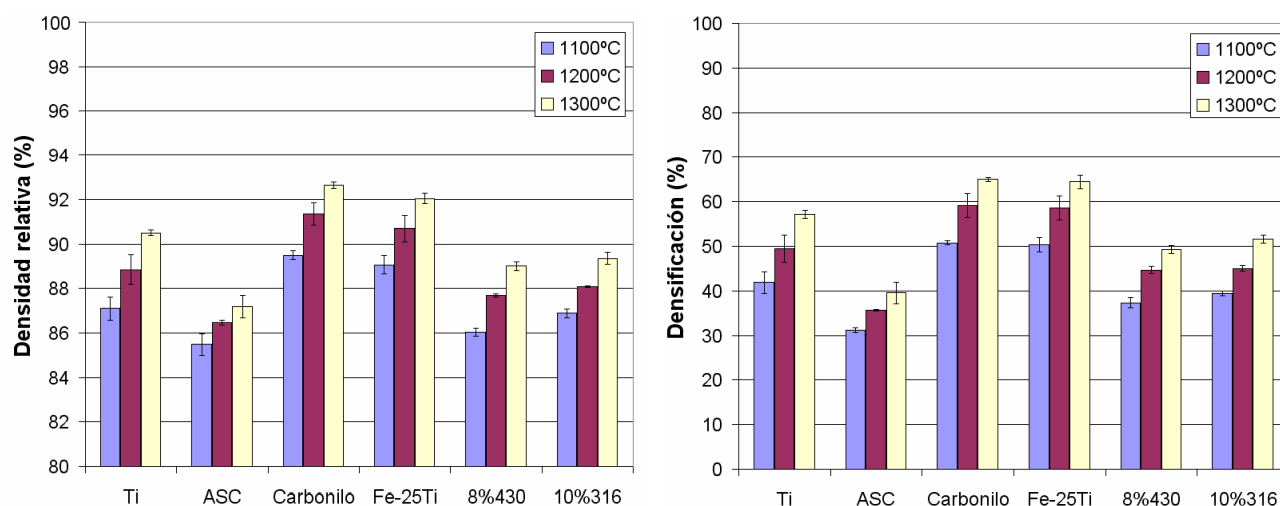
**Figura 6.36:** Variaciones dimensionales de los materiales Ti-xFe sinterizados a 1200°C durante 60min y 180min.  
**Izquierda:** adiciones de Fe ASC100.29, **Derecha:** adiciones de Fe carbonilo  
 (Condiciones: Lote 2 – doble efecto – 1200°C)



**Figura 6.37: Variación de peso de los materiales Ti-xFe sinterizados a 1200°C durante 60min y 180min.**  
**Izquierda: adiciones de Fe ASC100.29, Derecha: adiciones de Fe carbonilo**  
*(Condiciones: Lote 2 – doble efecto – 1200°C)*

### 6.3.3 Materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe

El comportamiento de los materiales durante la sinterización tiene una gran dependencia del tipo de adición de Fe. En la Figura 6.38 se muestran la densidad relativa y la densificación de los materiales Ti-7Fe realizados con diferentes adiciones de Fe. Las mayores densidades se obtienen en los materiales con adición de Fe carbonilo y Fe-25Ti, alcanzando densidades relativas por encima de las del material base. El material realizado con Fe carbonilo alcanza una densidad relativa del 92% a 1300°C, valor que contrasta con el 96% obtenido con el mismo tipo de adición para los materiales realizados con el lote 2 (ver Figura 6.30). Este hecho indica que también existe dependencia del tipo de polvo base de Ti. Los materiales realizados con el lote 2 alcanzan mayores densidades que los del lote 1, como ya se observó en los materiales base sinterizados (ver Figura 6.27). La densificación de los materiales del lote 2 es, sin embargo, mucho mayor, ya que parten de una densidad en verde inferior. Por tanto, existe un valor de densidad que depende principalmente de las características del polvo base de Ti, y que se modifica con las adiciones de Fe.



**Figura 6.38: Valores de densidad relativa y densificación de los materiales Ti-7Fe sinterizados a distintas temperaturas.**

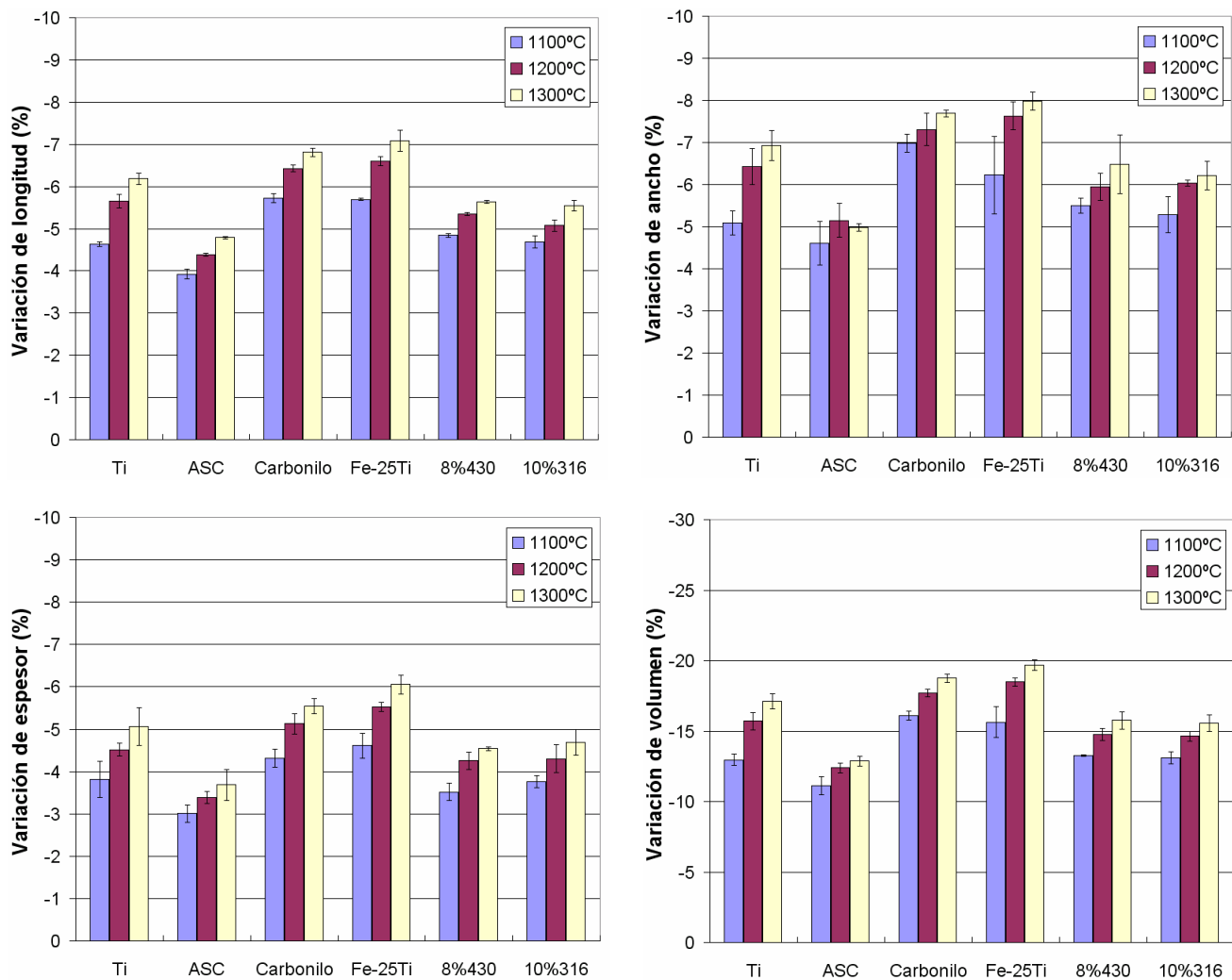
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

Los materiales realizados con adición de Fe-25Ti muestran valores de densidad muy cercanos a los que se alcanzan con la adición de Fe carbonilo, si bien la densificación de ambos materiales es la misma. El factor común a ambas adiciones es el pequeño tamaño de partícula, que permite la total difusión del Fe y, con ella, favorece la sinterabilidad de los materiales, tal como se ha explicado en el apartado 6.3.2. Las adiciones de Fe ASC100.29 y de aceros 430 y 316, disminuyen la sinterabilidad del material base, debido fundamentalmente al gran tamaño de partícula de las adiciones. No obstante, las densidades alcanzadas en los materiales realizados con aceros 430 y 316, son superiores a las alcanzadas con Fe ASC100.29, y muy cercanas a las del material base.

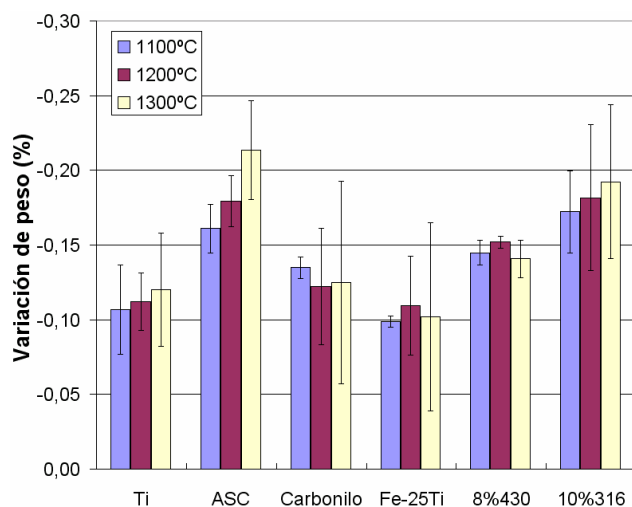
Las variaciones dimensionales siguen la tendencia observada en la densidad, obteniéndose las máximas contracciones en los materiales realizados con adición de Fe-25Ti y Fe carbonilo (ver Figura 6.39). La menor densidad en verde de los materiales con adición de Fe-25Ti hace que, a igual densificación que los realizados con Fe carbonilo, presenten una mayor variación dimensional.

Las contracciones lineales de los materiales Ti-7Fe oscilan entre el 3% y el 8%, resultando en contracciones volumétricas entre el 10% y el 20%.

La variación de peso es muy dependiente del tipo de adición y, en general, parece mostrar tendencias crecientes con la temperatura de sinterización, lo que podría ser debido a procesos de sublimación y difusión de Ti durante la sinterización (ver Figura 6.40).



**Figura 6.39: Variaciones dimensionales de los materiales Ti-7Fe sinterizados a distintas temperaturas.**  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

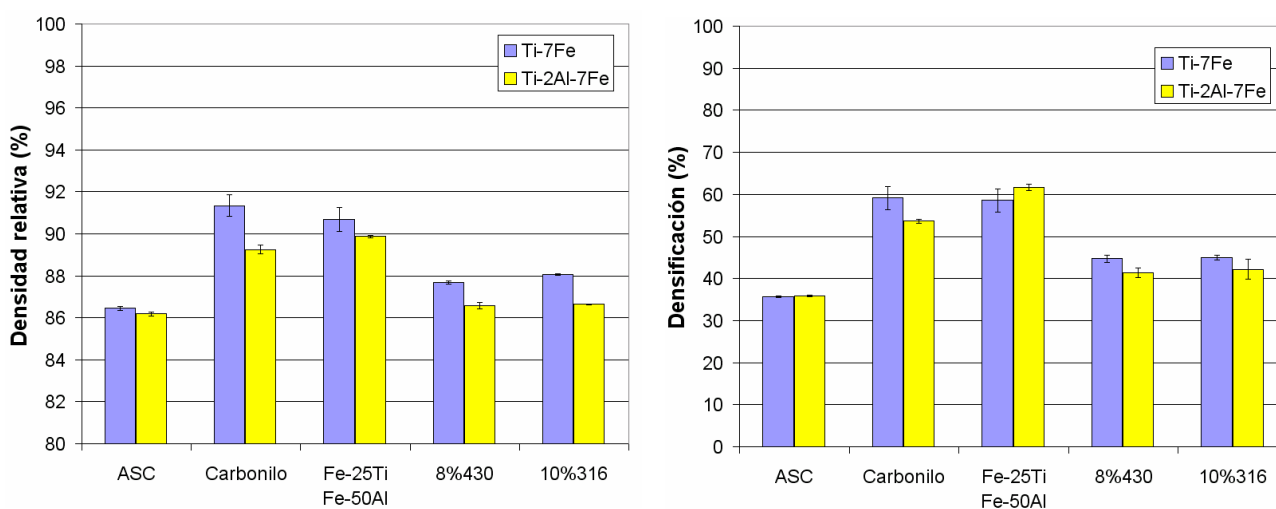


**Figura 6.40: Variación de peso de los materiales Ti-7Fe sinterizados a distintas temperaturas.**  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)



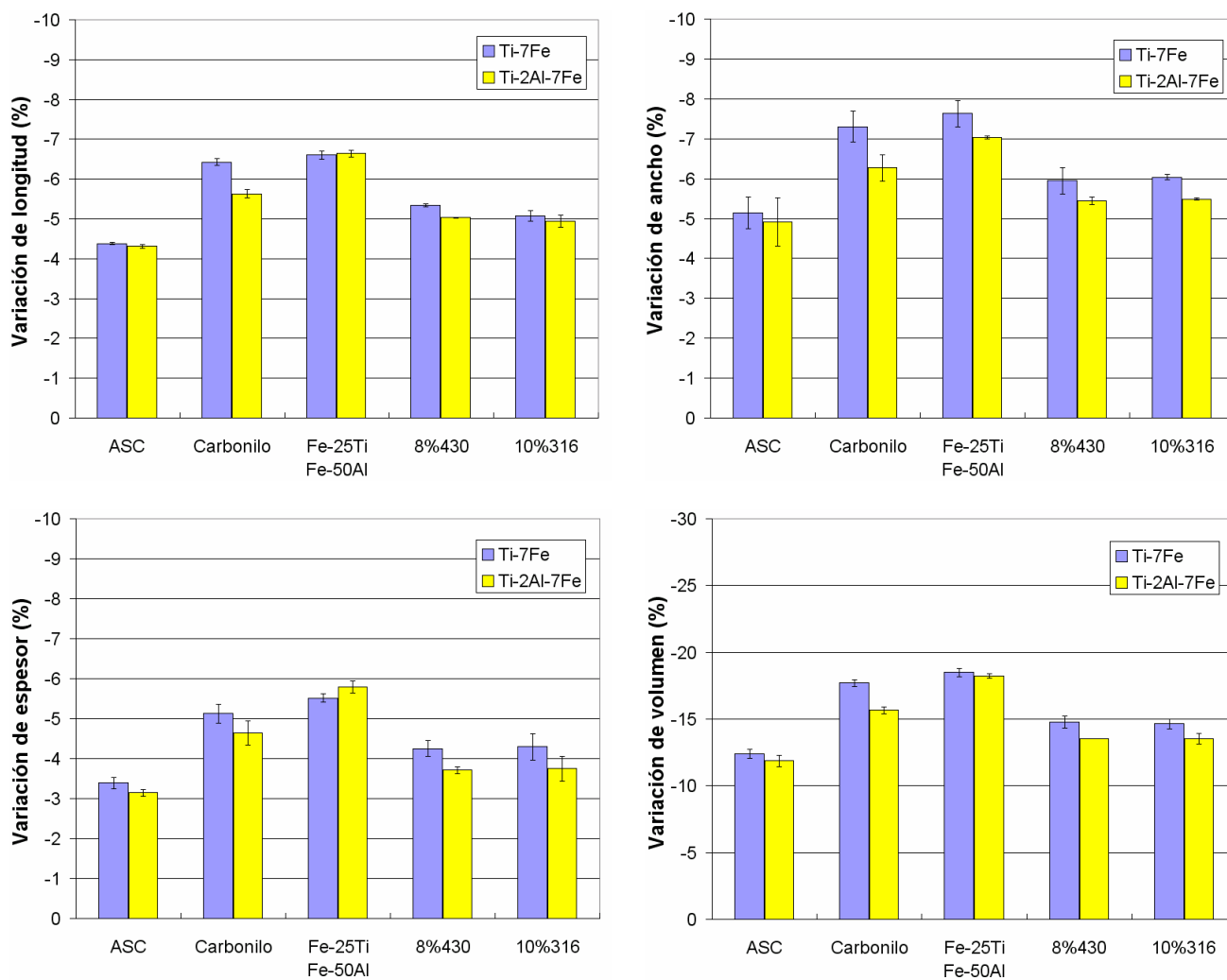
### 6.3.3.1 Efecto de la adición de Al

Como se puede observar en la Figura 6.41, la adición de Al disminuye la densidad relativa alcanzada en los materiales, independientemente del tipo de adición de Fe empleada. La densificación de los materiales disminuye con la introducción de Al metálico, y aumenta ligeramente con la introducción de Fe-50Al. Las variaciones dimensionales son ligeramente inferiores a las obtenidas en los materiales Ti-7Fe (ver Figura 6.42). La variación de peso presenta una alta variabilidad y, por lo general, la adición de Al no parece modificar la variación de peso de las muestras (ver Figura 6.43).

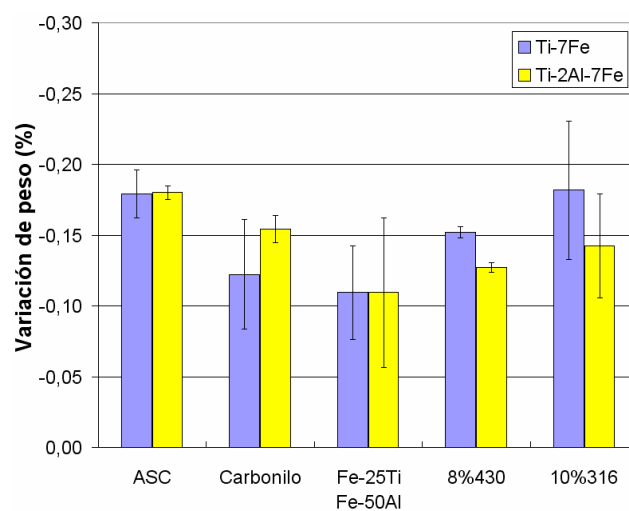


**Figura 6.41:** Valores de densidad relativa y densificación de los materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe sinterizados a 1200°C.

(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 1200°C - 60min)



**Figura 6.42: Variaciones dimensionales de los materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe sinterizados a 1200°C.**  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 1200°C - 60min)



**Figura 6.43: Variación de peso de los materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe sinterizados a 1200°C.**  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 1200°C - 60min)

## 6.4 Análisis mediante difracción de rayos x

### 6.4.1 Materiales Ti-7Fe

En la Figura 6.44 se muestran los difractogramas obtenidos para los materiales Ti-7Fe sinterizados a 1300°C, junto con el material de Ti base. Para todos los materiales Ti-7Fe se han identificado claramente todos los picos de difracción, correspondientes a las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del Ti. En ningún caso se han encontrado picos del intermetálico TiFe. Según la altura de los máximos de difracción de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  situados en torno a 40°, se observa una mayor estabilización de la fase  $\beta$  en los materiales Ti-8%430 y Ti-10%316.

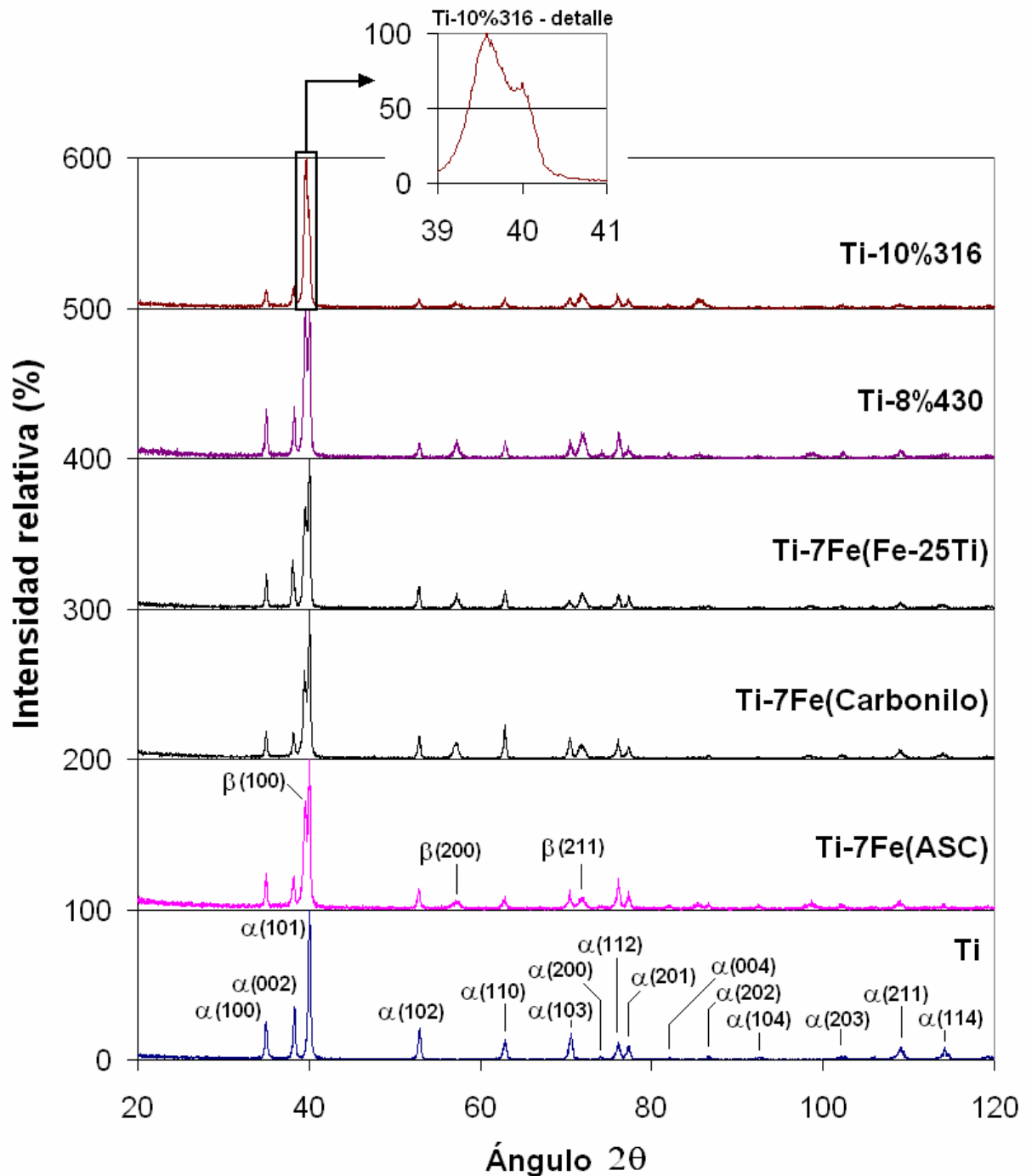


Figura 6.44: Difractogramas de los materiales Ti-7Fe sinterizados a 1300°C  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 1300°C - 60min)

### 6.4.2 Materiales Ti-2Al-7Fe

Los difractogramas correspondientes a los materiales Ti-2Al-7Fe se muestran la Figura 6.45. Se observan los mismos picos de difracción que en los materiales Ti-7Fe, correspondientes a las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del Ti, y sin detectarse ningún otro compuesto o intermetálicos de Fe o Al en la microestructura.

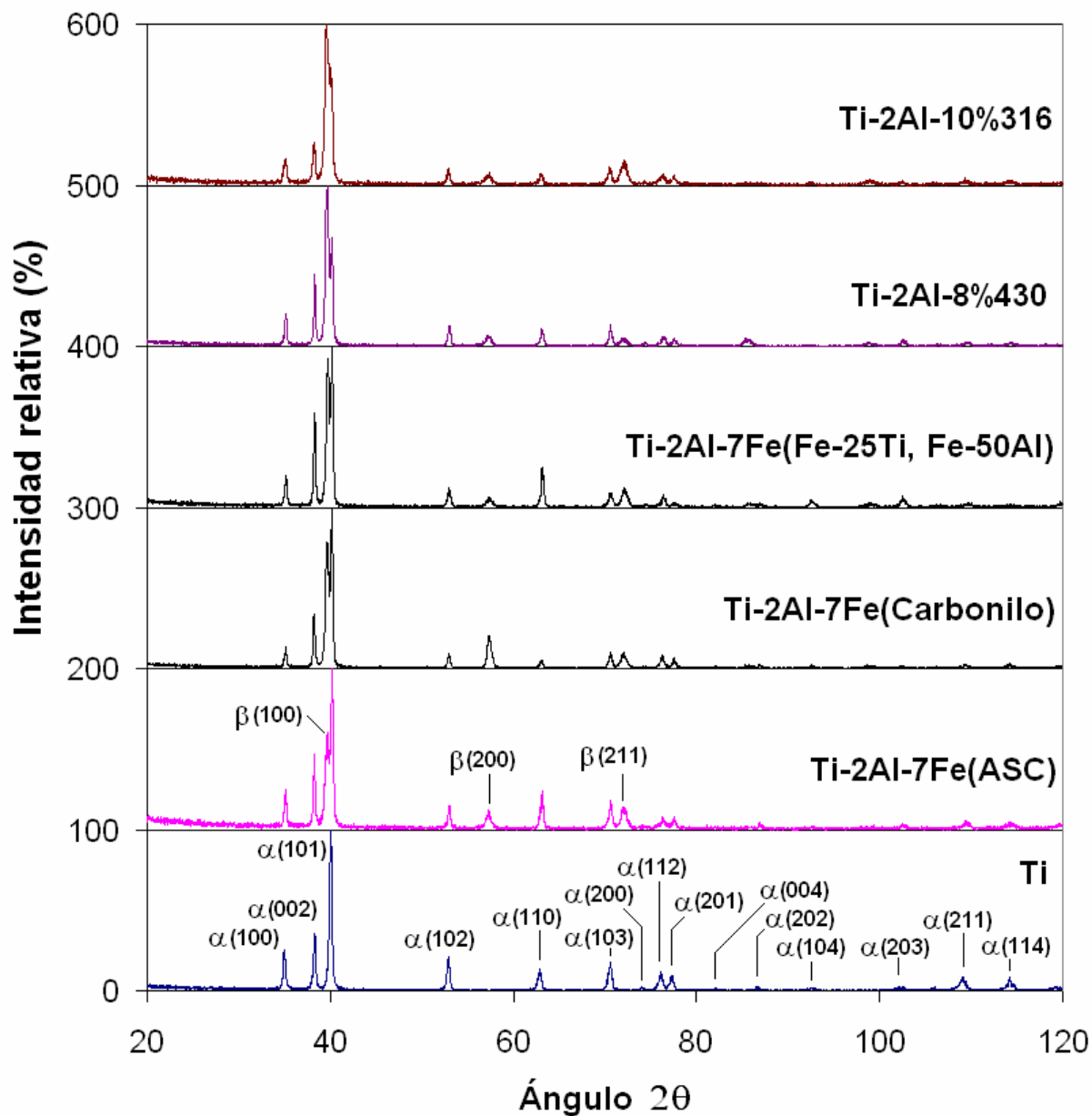


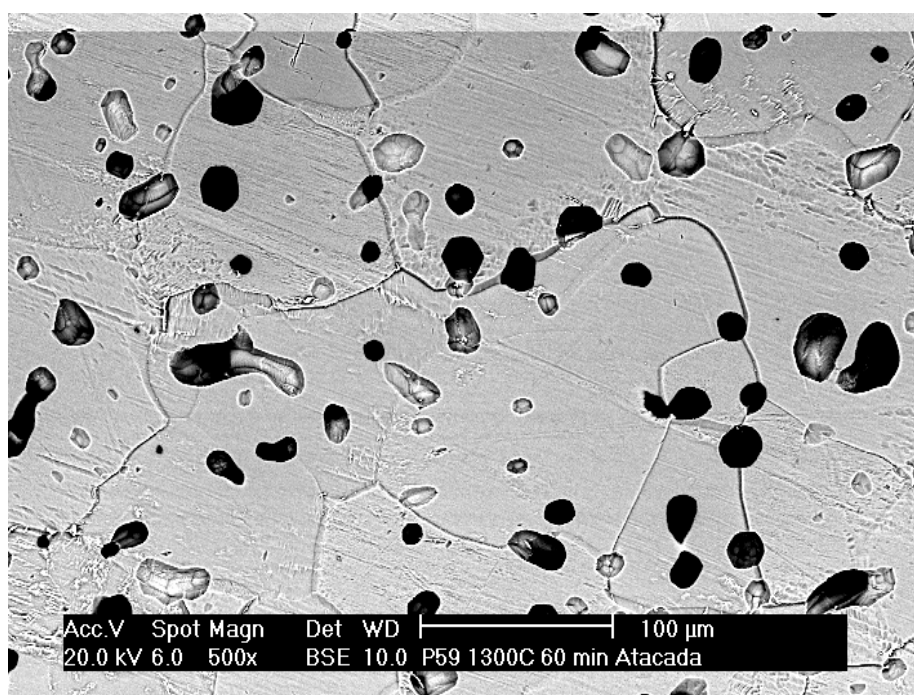
Figura 6.45: Difractogramas de los materiales Ti-2Al-7Fe sinterizados a 1300°C  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 1300°C - 60min)

## 6.5 Estudio microestructural

El estudio microestructural se ha realizado en los materiales fabricados con polvo de Ti – Lote 1. Este estudio realizado mediante microscopía electrónica de barrido complementa y justifica los resultados del análisis térmico diferencial y sinterabilidad presentados en los apartados anteriores, y trata de describir el proceso de sinterización, y de ofrecer información acerca de las microestructuras obtenidas en los materiales. Todas las microestructuras mostradas han sido obtenidas en materiales sinterizados en vacío, a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.

### 6.5.1 Material base Ti

En la Figura 6.46 se muestra la microestructura atacada de una muestra de Ti sinterizada a 1300°C durante 1h. En ella se aprecia porosidad de tipo cerrado, y un tamaño de grano relativamente grande, en torno a 100µm. La microestructura está compuesta exclusivamente de granos equiaxiales de fase  $\alpha$ .

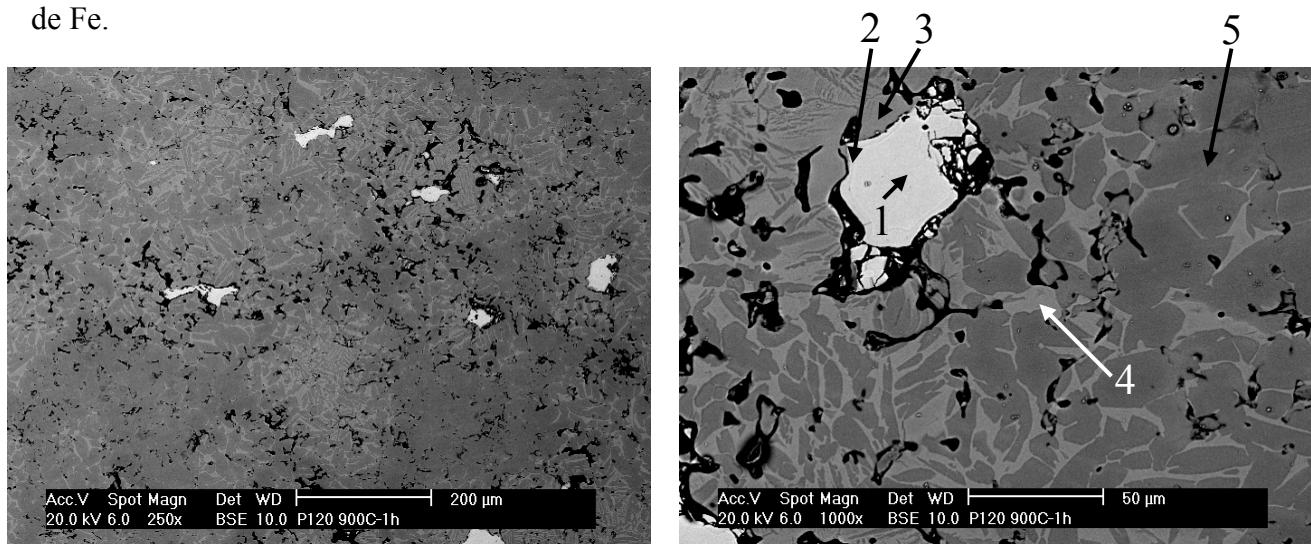


**Figura 6.46:** Imágen SEM de la microestructura de un material de Ti sinterizado a 1300°C-1h.  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

## 6.5.2 Materiales Ti-7Fe

### 6.5.2.1 Ti-7Fe(ASC)

Las adiciones de Fe ASC100.29 presentan dificultad para disolverse en la matriz de Ti debido fundamentalmente al gran tamaño de partícula del polvo. La Figura 6.47 presenta la microestructura de una muestra sinterizada a 900°C, durante 1h, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. Las regiones de contraste claro (zona 1) corresponden a partículas de Fe ASC100.29 que no se han disuelto durante el ciclo de sinterización. La zona 2 corresponde a una corona muy estrecha de la partícula, y que presenta muy poca diferencia de contraste con el interior. Las zonas de contraste intermedio (3 y 4) corresponden a áreas en las que el Fe ha difundido formando regiones laminares de fases  $\alpha$  y  $\beta$ . La zona 5 corresponde a Ti puro, en fase  $\alpha$ , en la que no se ha producido difusión de Fe. Las zonas de contraste negro corresponden a la porosidad residual de la muestra sinterizada. El análisis semicuantitativo de las zonas mostradas en la Figura 6.47 aparece en la Tabla 6.10. Dependiendo del tamaño de las partículas, la zona 1, presenta una composición de Ti en torno al 4% para partículas pequeñas (20-50 $\mu$ m), y no presenta contenido de Ti para las partículas más grandes (100 $\mu$ m). La composición de la zona 2 corresponde al intermetálico TiFe<sub>2</sub>, y, a pesar de que es difícil de distinguir, presenta un límite claramente definido con la región interior de la partícula. Las zonas 3 y 4 presentan una composición muy similar, independientemente de la cercanía a la partícula de Fe.



**Figura 6.47:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-7Fe(ASC) sinterizado a 900°C-1h.  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

**Tabla 6.10:** Análisis EDS de las zonas mostradas en la Figura 6.47

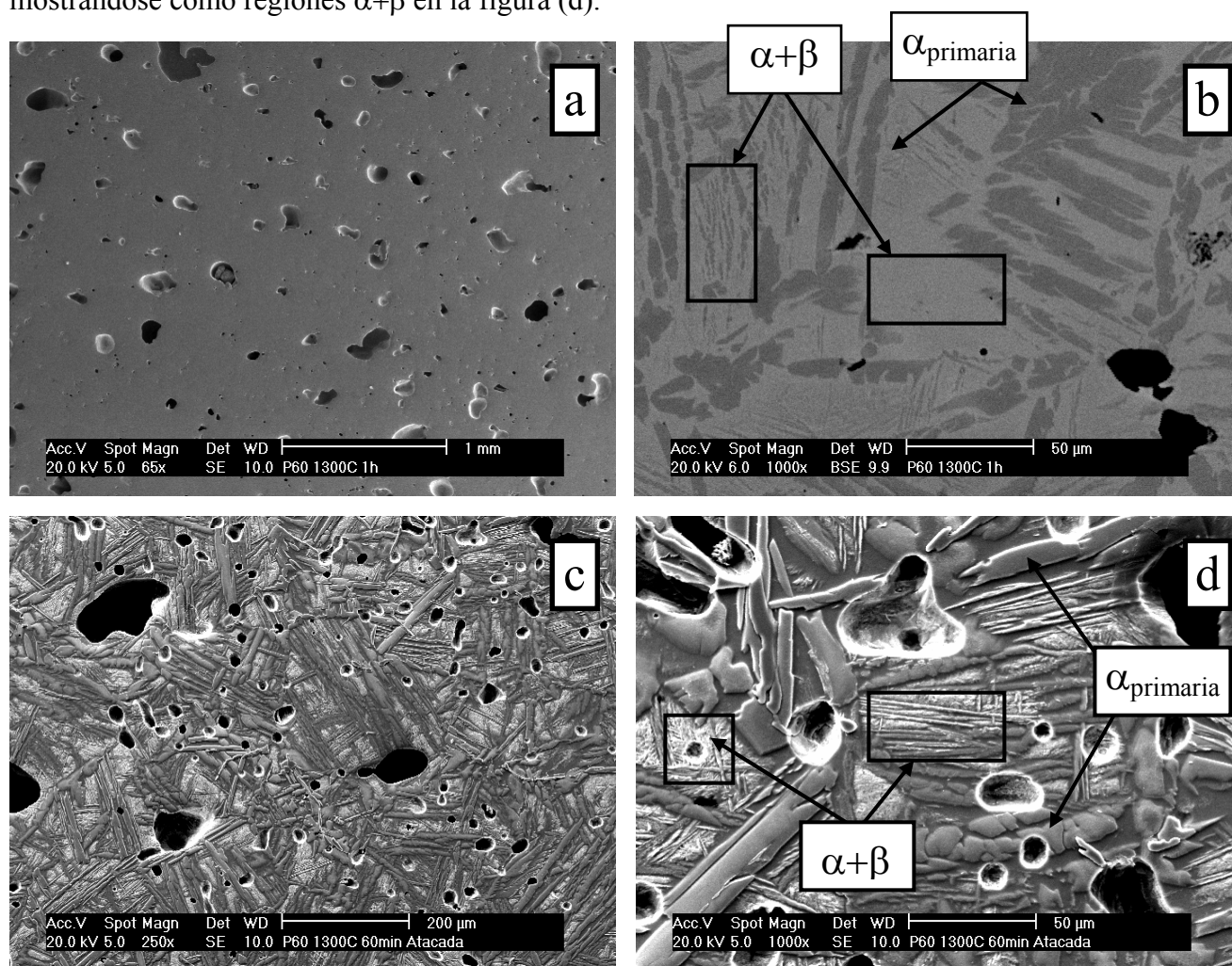
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
%wt Ti	4,12%	28,35%	89,88%	88,40%	100%
%wt Fe	95,88%	71,65%	10,12%	11,60%	-

Un detalle importante de la imagen anterior es que no se observan zonas con gradientes de composición alrededor de la partícula de Fe. El bajo contenido de Fe, junto con la rápida difusión del Fe en Ti, impide o limita la formación de regiones con gradiente de composición. Este hecho concuerda con las curvas de DTA obtenidas en la mezcla (Figura 6.15), donde no se puede determinar la formación de fase líquida a la temperatura eutéctica (1085°C), por lo que la formación de fase líquida podría ser mínima o inexistente. Según las predicciones de Wei [21], la rápida difusión del Fe en el Ti podría suprimir la formación de fase líquida transitoria. Otros autores sí han identificado la formación de fase líquida en la periferia de las partículas de Fe en

el sistema Ti-Fe, previa a la reacción exotérmica [29]. Kieback ha observado dicha formación en sistemas donde la fase mayoritaria es el Fe [30, 31].

La existencia de partículas de Fe ASC100.29 sin disolver a 900°C, concuerda con los resultados obtenidos mediante DTA, que muestran que el Fe elemental existe hasta que se alcanza la temperatura de reacción Ti-Fe (1091°C). El gran tamaño de las partículas de Fe ASC100.29 limita la superficie de difusión, ralentizando el proceso de solubilización.

La sinterización a temperaturas superiores a la temperatura de reacción Ti-Fe, produce materiales con un alto grado de porosidad residual. La Figura 6.48 presenta distintas imágenes de la microestructura de un material Ti-7Fe(ASC) sinterizado a 1300°C durante 1h. En la imagen (a) se muestra la microestructura en modo SE, realizada a bajos aumentos, en la que se aprecia la notable cantidad de porosidad de tipo cerrado, con tamaños en torno a las 100µm. La imagen (b) muestra un detalle de la microestructura en modo BSE, donde se distingue una microestructura de tipo bimodal. La imagen (c) muestra una vista general de la microestructura atacada, y la imagen (d) el detalle de la microestructura atacada, donde se aprecian zonas de Ti  $\alpha$  primario ( $\alpha_p$ ), y regiones de  $\alpha$  laminar y  $\beta$  interlaminar, representadas en la figura como  $\alpha+\beta$ . La región de contraste intermedio mostrada en la imagen (b), se revela al ser atacada químicamente, mostrándose como regiones  $\alpha+\beta$  en la figura (d).



**Figura 6.48:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-7Fe(ASC) sinterizado a 1300°C-1h-5°C/min.  
 (a) Vista general modo SE, (b) Detalle en modo BSE, (c) Vista general muestra atacada, modo SE,  
 (d) Detalle muestra atacada, modo SE. (Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

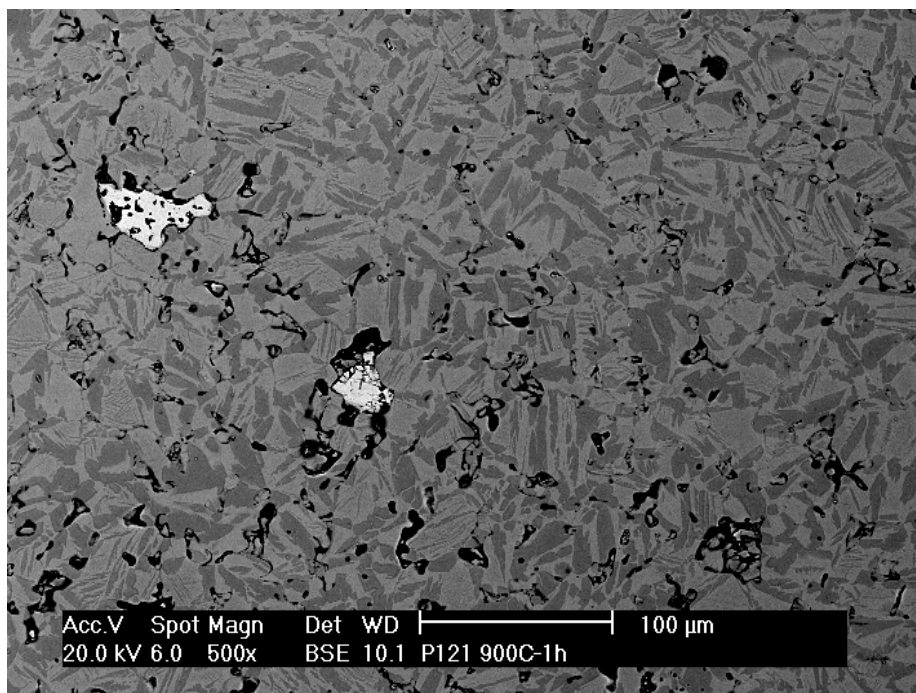
La Tabla 6.11 muestra el análisis semicuantitativo por EDS de las zonas  $\alpha$  y  $\alpha+\beta$  marcadas en la Figura 6.48. La zona  $\alpha$  primaria no presenta contenido de Fe, mientras que las zonas  $\alpha+\beta$  tienen un contenido en torno al 90% de Ti y 10% de Fe.

**Tabla 6.11: Composición de las zonas marcadas en la microestructura de la Figura 6.48**

	<b>Zona <math>\alpha</math> primaria</b>	<b>Zona <math>\alpha+\beta</math></b>
<b>%wt Ti</b>	100	89,33
<b>%wt Fe</b>	-	10,67

### 6.5.2.2 Ti-7Fe(Carbonilo)

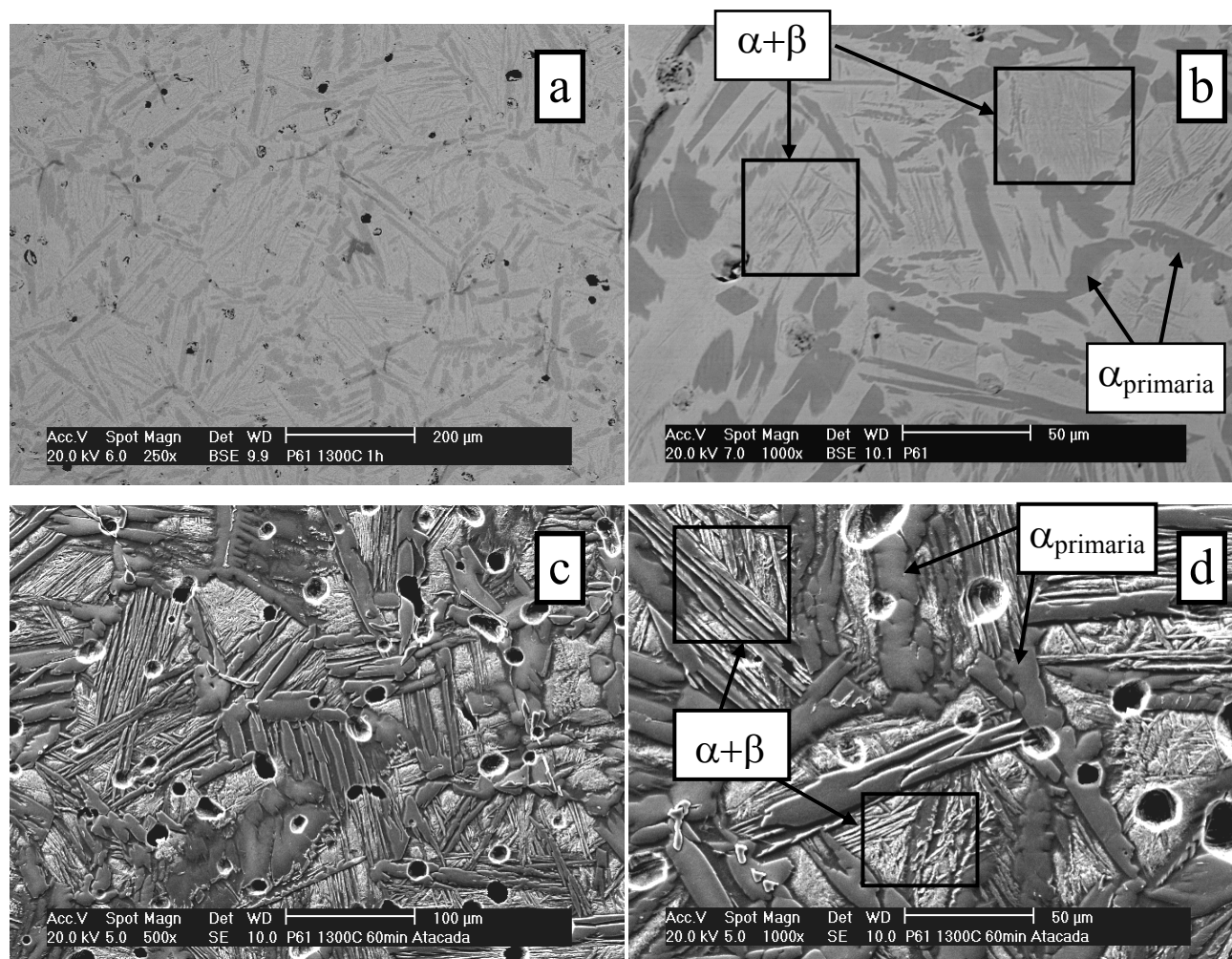
Las microestructuras de los materiales realizados con Fe carbonilo revelan su diferente mecanismo de sinterización respecto a los materiales realizados con Fe ASC100.29. En la Figura 6.49 se muestra la microestructura de un material Ti-7Fe(Carbonilo) sinterizado a 900°C durante 1h. Como se observa en la imagen la mayor parte del Fe ha difundido en la red del Ti ya a 900°C, y sólo algunas partículas aisladas de tamaño grande quedan sin disolver en la microestructura. Estas partículas son heterogeneidades del polvo de Fe carbonilo, posiblemente aglomerados que presentan un tamaño muy superior al tamaño medio de partícula, y que ya se observaron en la caracterización del polvo. A la temperatura de ignición de la reacción exotérmica Ti-Fe, estas partículas no disueltas producen una leve liberación de energía, como se mostró en las curvas de DTA de la Figura 6.13. Por tanto, la sinterización de los materiales se produce completamente en fase sólida, sin aparición de reacciones exotérmicas significativas, y sin la formación de fase líquida.



**Figura 6.49: Imagen de la microestructura de un material Ti-7Fe(Carbonilo) sinterizado a 900°C-1h.**  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)



A mayores temperaturas de sinterización, las microestructuras encontradas en los materiales realizados con adiciones de Fe carbonilo presentan un baja porosidad, de tipo cerrado, y con un tamaño de poro muy inferior al encontrado en los materiales realizados con adición de Fe ASC100.29. Para ilustrar este comportamiento, la Figura 6.50 muestra imágenes de una microestructura Ti-7Fe(carbonilo) sinterizada a 1300°C durante 1h. Las fases encontradas en los materiales son las mismas que en el caso de los materiales realizados con Fe ASC100.29.



**Figura 6.50:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-7Fe(Carbonilo) sinterizado a 1300°C-1h-5°C/min.  
 (a) Vista general modo BSE, (b) Detalle en modo BSE, (c) Vista general muestra atacada, modo SE,  
 (d) Detalle muestra atacada, modo SE. (Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

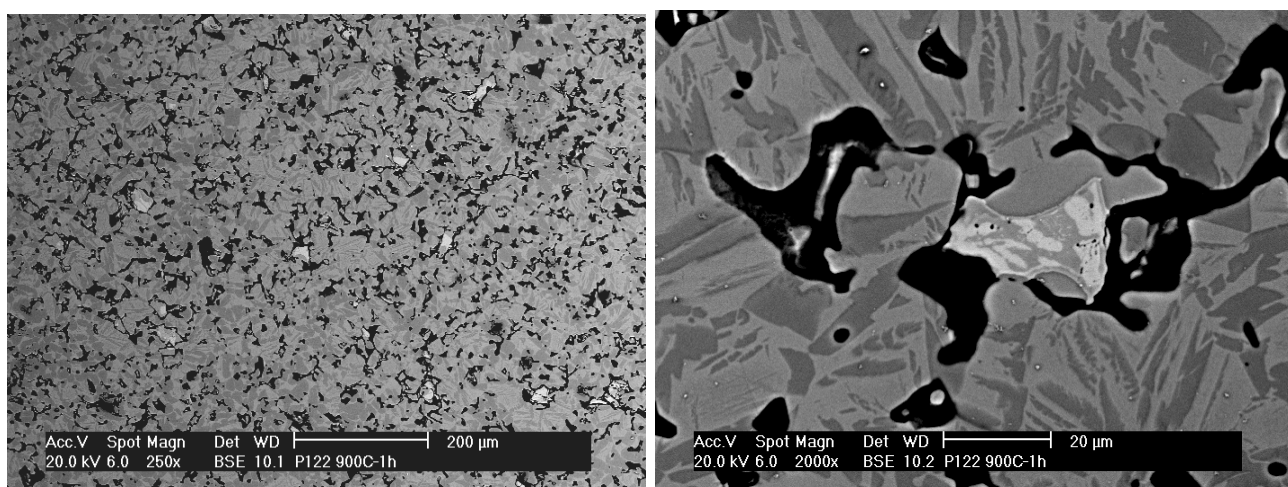
En la Tabla 6.12 se muestra el análisis por EDS de las regiones  $\alpha_p$  y  $\alpha+\beta$  presentes en la microestructura, donde se observa que los contenidos de Ti y Fe de las zonas analizadas son muy similares a los que se obtienen para los materiales realizados con Fe ASC100.29.

**Tabla 6.12:** Composición de las zonas presentes en la microestructura de la Figura 6.50

	Zona $\alpha$ primaria	Zona $\alpha+\beta$
%wt Ti	100	89,26
%wt Fe	-	10,79

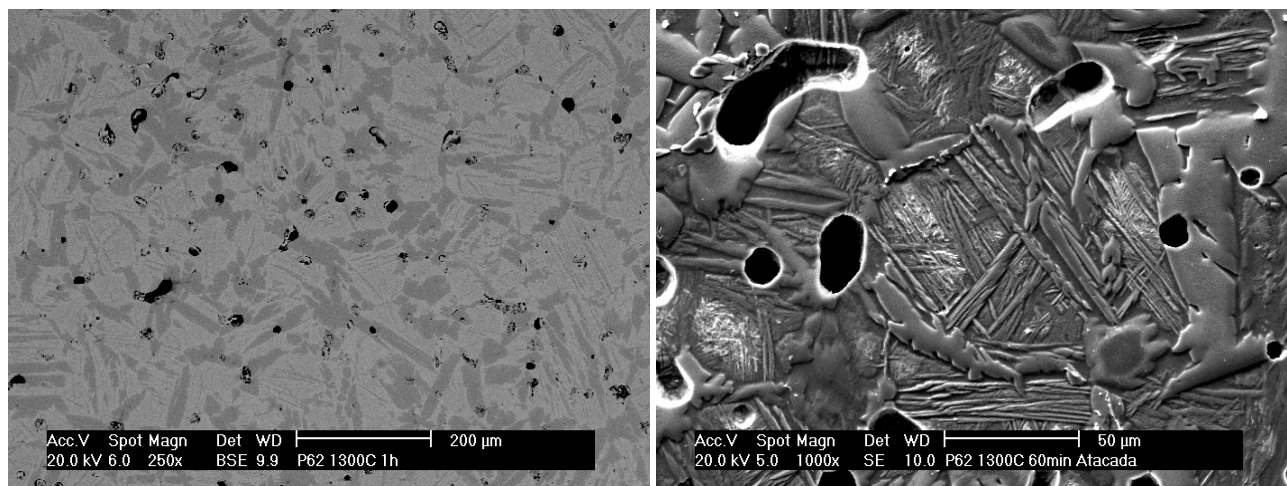
### 6.5.2.3 Ti-7Fe(Fe-25Ti)

Los materiales realizados con ferroaleación Fe-25Ti presentan un comportamiento similar al observado en los materiales realizados con adiciones de Fe carbonilo. En la Figura 6.51 se muestra la microestructura de un material Ti-7Fe(Fe-25Ti) sinterizado a 900°C durante 1h. A esta temperatura se ha producido prácticamente la completa difusión de las partículas de Fe-25Ti en el Ti, si bien se observan algunas partículas de Fe-25Ti que no han difundido completamente. Algunos autores han observado la formación de fase líquida transitoria en el sistema Fe-TiFe<sub>2</sub> [32] a la temperatura del eutéctico rico en Fe (1289°C – ver Figura 6.11). En la mezcla Ti-7Fe(Fe-25Ti) la disolución de las partículas intermetálicas se produce antes de alcanzar la temperatura del eutéctico rico en Fe, por lo que no se produce formación de fase líquida. Este hecho se demuestra mediante las curvas de DTA (ver Figura 6.17), en donde no se observaron transformaciones ni reacciones durante el ciclo de calentamiento del material.



**Figura 6.51:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-7Fe(Fe-25Ti) sinterizado a 900°C-1h.  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

A la temperatura de 1300°C, la microestructura obtenida en los materiales Ti-7Fe(Fe-25Ti) – ver Figura 6.52, es muy similar a la que se obtiene en los materiales realizados con Fe carbonilo – ver Figura 6.50. Se observa una diferencia considerable en la anchura de las láminas de la fase  $\alpha$  primaria, que es mayor en el caso de los materiales realizados con Fe-25Ti. Este engrosamiento probablemente esté causado por las impurezas alfégenas presentes en la ferroaleación (fundamentalmente Al). La porosidad encontrada es de tipo cerrado, y con poros de tamaño ligeramente mayor a los de los materiales realizados con Fe carbonilo.



**Figura 6.52:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-7Fe(Fe-25Ti) sinterizado a 1300°C-1h.  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

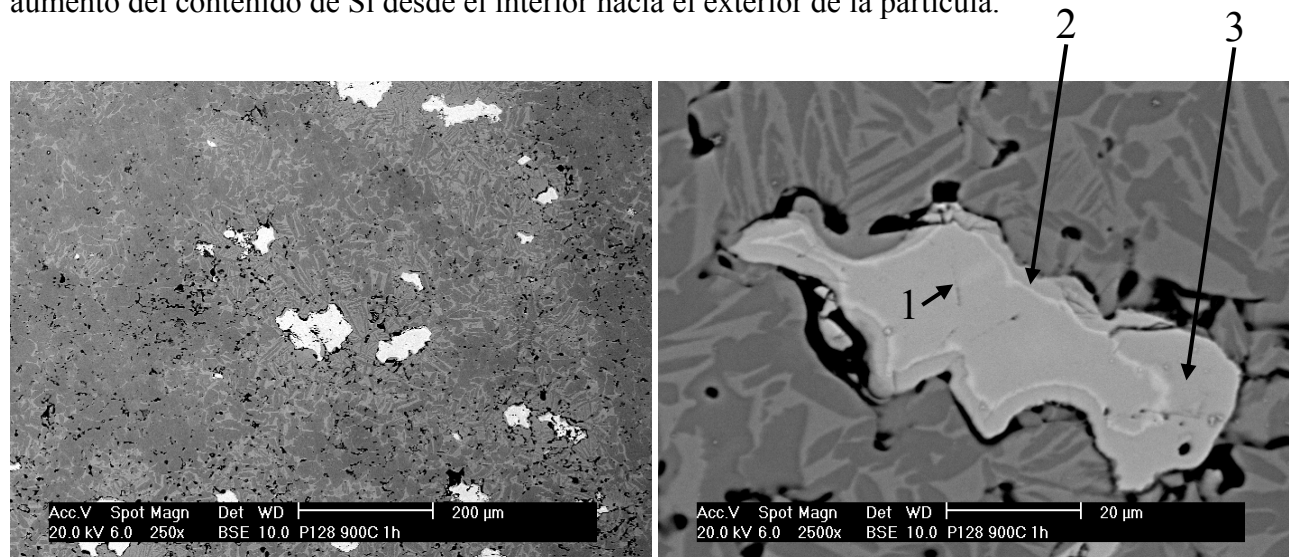
La composición medida por EDS muestra que existe la presencia de un pequeño contenido de Al en los materiales. El análisis de las zonas se muestra en la Tabla 6.13.

**Tabla 6.13: Composición de las zonas presentes en la microestructura de la Figura 6.52**

	Zona $\alpha$ primaria	Zona $\alpha+\beta$
%wt Al	0,67	0,89
%wt Ti	99,33	89,68
%wt Fe	-	9,43

#### 6.5.2.4 Ti-8%430

La Figura 6.53 muestra la microestructura de un material Ti-8%430 sinterizado a 900°C durante 1h. Al igual que ocurría con los materiales fabricados con Fe ASC100.29, el gran tamaño de partícula impide que se produzca la difusión completa de las adiciones a temperaturas por debajo de la temperatura de ignición Ti-Fe. De igual modo que las partículas de Fe ASC100.29, las de acero 430 presentan bandas de composición. En este caso se forman dos bandas que se distinguen claramente por diferencia de contraste. En la Tabla 6.14 se muestra el análisis semicuantitativo de las distintas regiones marcadas en la Figura 6.53. La zona 1 corresponde al núcleo de la partícula, con una composición predominante de Fe y Cr, y un contenido de Ti del 2%. La segunda zona corresponde a una banda de difusión, en la que aumenta el contenido de Ti hasta el 6%. La tercera zona corresponde a la banda de difusión más externa de la partícula de 430, con un contenido cercano al 27% de Ti y que, atendiendo al comportamiento de las partículas de Fe ASC100.29, podría corresponder al intermetálico TiFe<sub>2</sub>. También se observa un aumento del contenido de Si desde el interior hacia el exterior de la partícula.



**Figura 6.53: Imágenes de la microestructura de un material Ti-8%430 sinterizado a 900°C-1h.**  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

**Tabla 6.14: Análisis EDS de las distintas zonas mostradas en la Figura 6.53**

	Zona 1	Zona 2	Zona 3
%wt Ti	2,17	6,75	26,74
%wt Cr	19,65	19,88	7,58
%wt Fe	77,36	72,23	61,86
%wt Si	0,82	1,64	3,83

A 900°C no se aprecian diferencias significativas entre la difusión de las partículas de Fe elemental y las de acero 430. A mayores temperaturas sí se pueden producir cambios en el comportamiento de las adiciones, debido a que la estabilización de  $\gamma\text{Fe}$  puede producir cambios notables en la velocidad de difusión por ser el coeficiente de difusión del Ti en  $\alpha\text{Fe}$  dos órdenes de magnitud mayor que en  $\gamma\text{Fe}$  (ver Tabla 6.9). Las partículas de Fe ASC100.29, se encuentran en fase  $\gamma$  a partir de 912°C, por lo que la difusión del Ti se produce en  $\gamma\text{Fe}$  por encima de esta temperatura. Por el contrario, las partículas de acero 430 presentan la fase  $\alpha\text{Fe}$  estabilizada con el Cr, por lo que la difusión del Ti se produce en  $\alpha\text{Fe}$ . En la Figura 6.54 se muestra el diagrama de fases Fe-Cr, donde se puede comprobar que, para contenidos de Cr superiores al 13%, la fase  $\alpha$  del Fe es estable por encima de 912°C. Por tanto, a temperaturas por encima de 912°C, las partículas de 430 podrían presentar una difusión menos asimétrica que las de Fe ASC100.29.

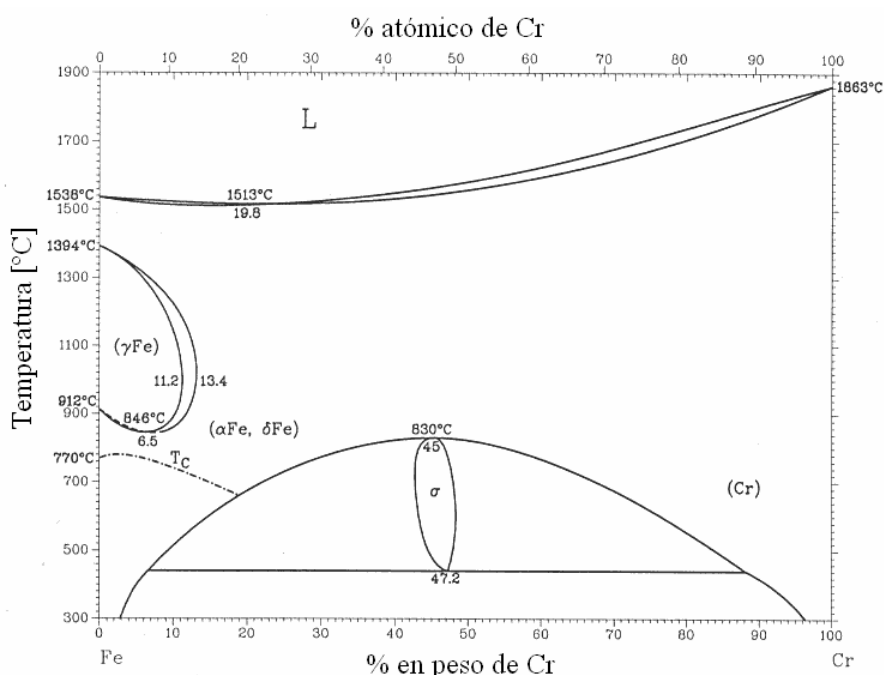
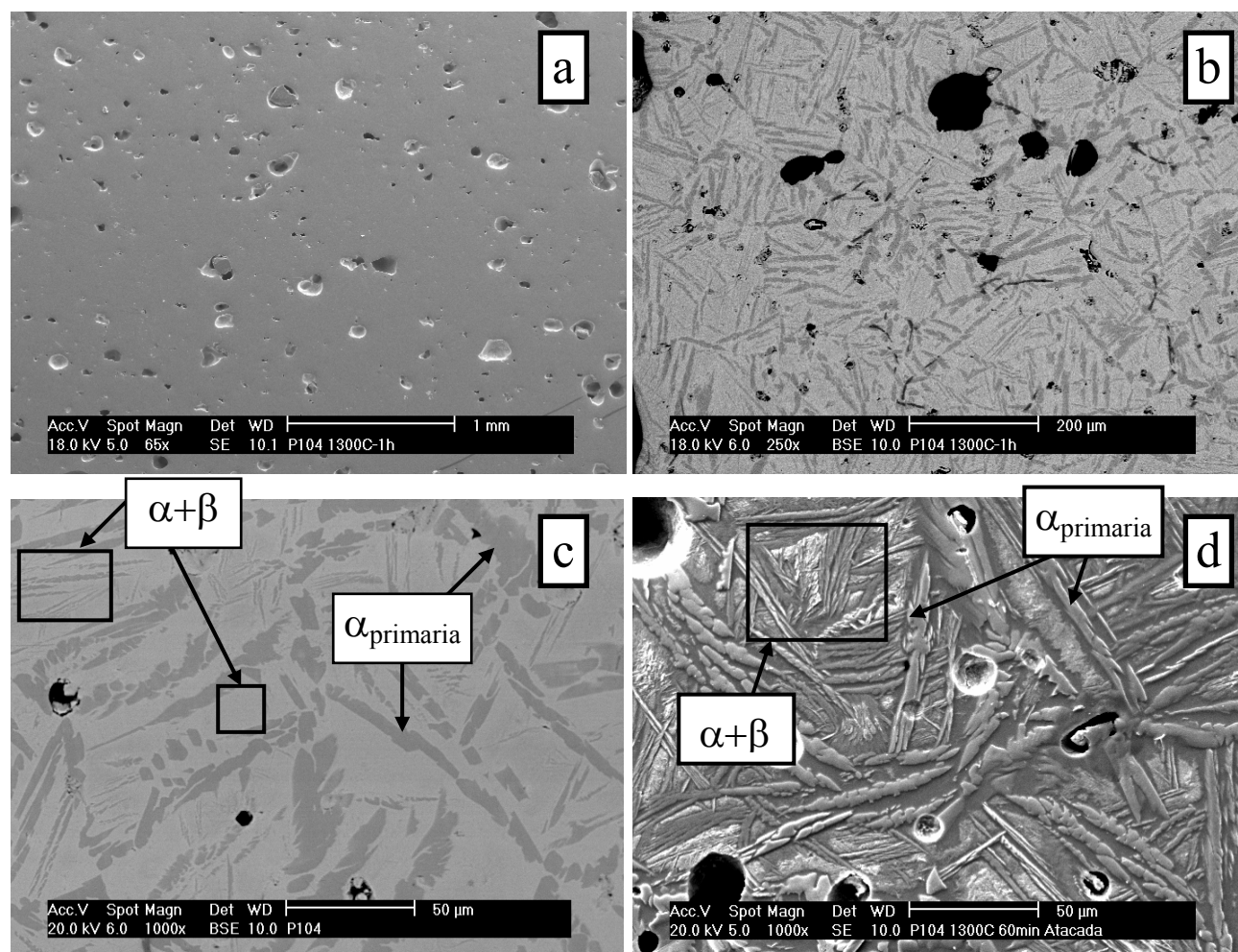


Figura 6.54: Diagrama de fases Fe-Cr [20]

La comparación de las curvas de DTA a 5°C/min para las mezclas realizadas con Fe ASC100.29 y para las realizadas con acero 430, apoya la hipótesis de que la difusión de Ti en las partículas de 430 es más rápida que en las de Fe ASC100.29, ya que, cuando se alcanza la temperatura de ignición, en los materiales realizados con acero 430 no se detecta reacción exotérmica, mientras que sí se detecta en los realizados con Fe ASC100.29 (ver Figura 6.15 y Figura 6.18). La mayor velocidad de difusión del Ti en el acero 430 limita la cantidad de Fe libre que puede reaccionar con el Ti.

A temperaturas de sinterización superiores se aprecia que el tamaño de poro de los materiales realizados con acero 430 (ver Figura 6.55) es apreciablemente menor que en los realizados con Fe ASC100.29 (ver Figura 6.48), si bien los tamaños de las partículas iniciales de acero 430 y Fe ASC100.29 son similares. Este hecho puede indicar que el efecto Kirkendall no es tan acusado en este caso, y que la menor intensidad de la reacción exotérmica producida en las mezclas con acero 430, reduce la formación de poros de gran tamaño.

En el detalle de la microestructura se aprecia que las láminas de  $\alpha$  primaria son notablemente más finas que en los materiales realizados con los otros tipos de adición, lo que es debido al alto contenido de estabilizadores betágenos (Fe+Cr). La composición medida mediante EDS de las zonas  $\alpha$  primaria y  $\alpha+\beta$  se muestra en la Tabla 6.15.



**Figura 6.55:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-8%430 sinterizado a 1300°C-1h.  
 (a) Vista general modo SE, (b) Vista general en modo BSE, (c) Detalle en modo BSE,  
 (d) Detalle muestra atacada, modo SE. (Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

**Tabla 6.15:** Composición de las zonas presentes en la microestructura de la Figura 6.55

	Zona $\alpha$ primaria	Zona $\alpha+\beta$
%wt Ti	100	89,06
%wt Cr	-	1,63
%wt Fe	-	9,31



### 6.5.2.5 Ti-10%316

En la Figura 6.56 se muestran imágenes de la microestructura de un material Ti-10%316 sinterizado a 900°C durante 1h. En el caso de las partículas de acero 316, se observa una región añadida a las que aparecen en las partículas de acero 430, por lo que se aprecian tres bandas de difusión con diferente composición. El análisis semicuantitativo de las zonas se muestra en la Tabla 6.16, y está representado gráficamente en la Figura 6.57.

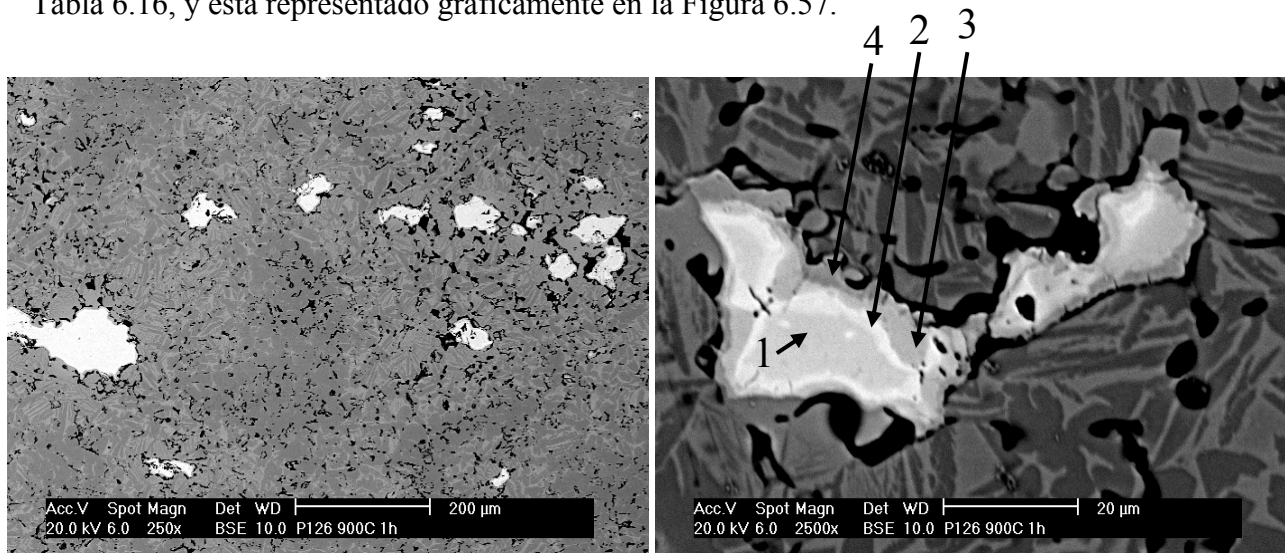


Figura 6.56: Imágenes de la microestructura de un material Ti-10%316 sinterizado a 900°C-1h. (Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

Tabla 6.16: Análisis EDS de las zonas marcadas en la Figura 6.56

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
%wt Ti	1,44	4,67	23,94	45,93
%wt Cr	16,50	30,66	8,91	5,17
%wt Fe	69,29	59,72	53,97	40,95
%wt Ni	12,78	4,94	9,63	7,95
%wt Si	-	-	3,55	-

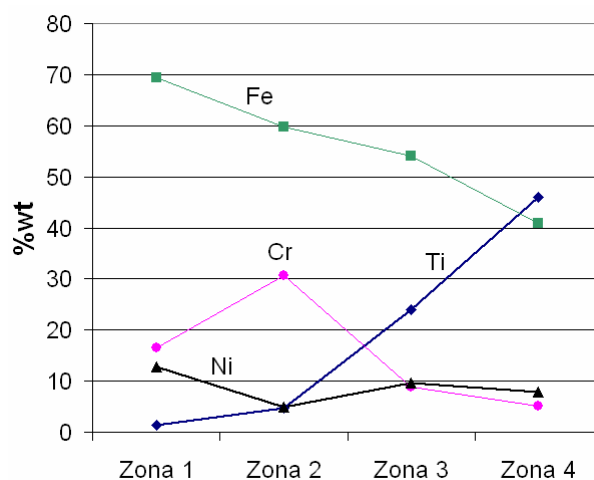


Figura 6.57: Concentración de elementos en las distintas zonas de la Figura 6.56.

Según los resultados publicados por Kale [33] en trabajos de difusión en el sistema Ti-acero 304, a temperaturas por debajo de 850°C se encuentran dos bandas de difusión en la microestructura, y no se producen compuestos intermetálicos en la zona de difusión, sino regiones correspondientes a soluciones sólidas. Aunque se ha demostrado que el Ti y el Ni tienden a formar intermetálicos en la zona de difusión [34], sin embargo, el bajo contenido de Ni en el acero 316, es insuficiente para provocar dicha formación. A diferencia de los resultados publicados por Kale, en la Figura 6.56 se muestra que existen tres bandas de difusión, correspondientes a las zonas 2, 3 y 4, y la composición de las zonas 3 y 4 indica que podrían estar formándose  $\text{TiFe}_2$  y  $\text{TiFe}$  respectivamente.

Según el diagrama de fases ternario Cr-Fe-Ni, el acero 316 permanece en fase austenítica a las temperaturas de sinterización de los materiales (ver Figura 6.58). El menor coeficiente de difusión del Ti en  $\gamma\text{Fe}$  podría dificultar la difusión del Ti en el acero 316 con respecto a las partículas de 430.

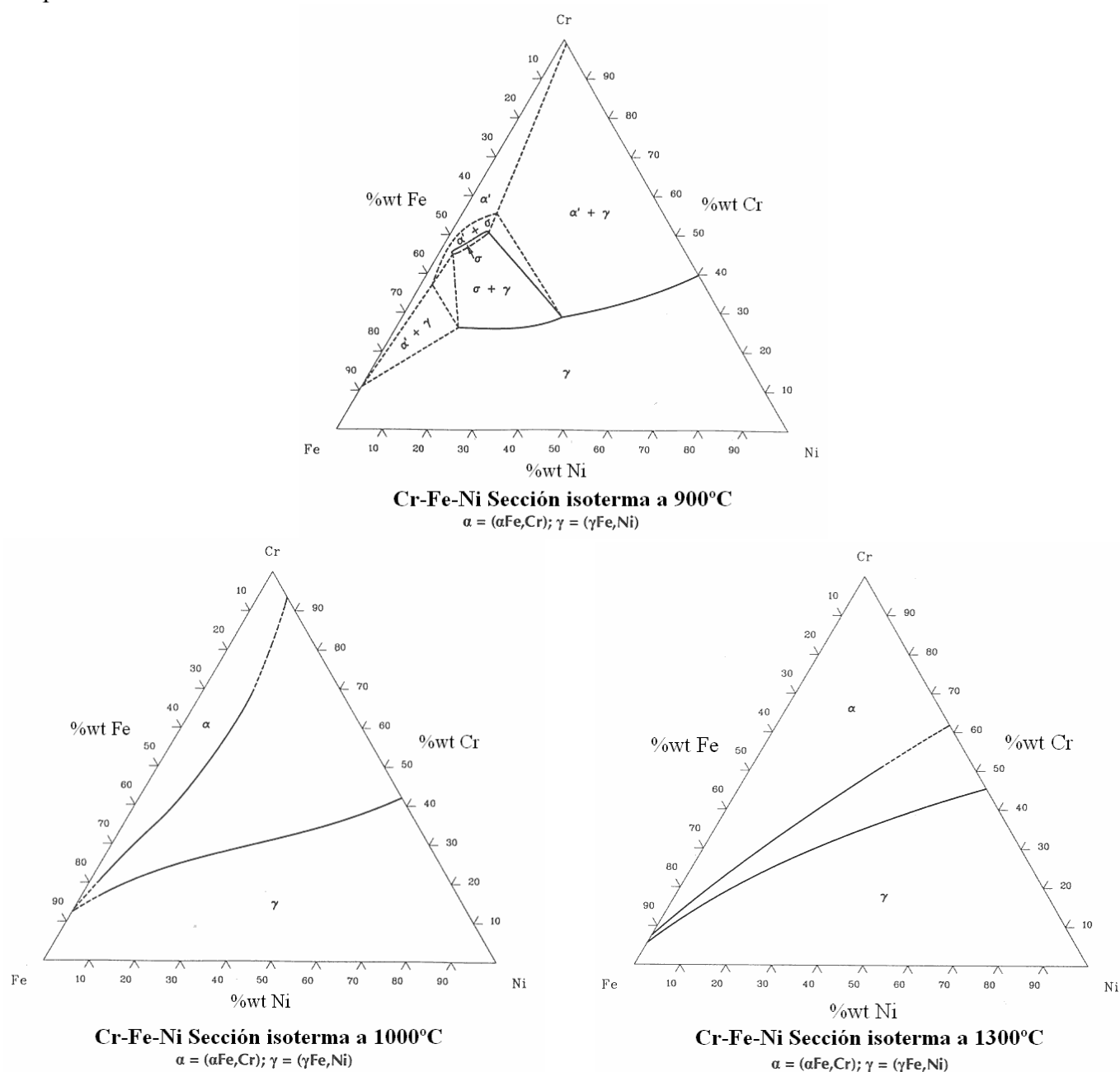


Figura 6.58: Secciones isotermas del diagrama de fases Cr-Fe-Ni [20]

En la Figura 6.59 se observa que a mayores temperaturas de sinterización no se aprecian diferencias significativas en la porosidad respecto a los materiales realizados con adiciones de 430 (ver Figura 6.55), por lo que la difusión del Ti en  $\alpha$ Fe o  $\gamma$ Fe puede ser un factor poco significativo en el caso de los aceros 430 y 316. Si se aprecia diferencia del tamaño de poro encontrado con respecto a los materiales fabricados con Fe ASC100.29 (ver Figura 6.48), por lo que la introducción de los aceros 430 y 316 modifica los procesos de difusión y reacción del Ti con el Fe, obteniendo una porosidad de menor tamaño. En el detalle de la microestructura se observa que la láminas de  $\alpha$  primaria son más estrechas que en los materiales realizados con acero 430, debido probablemente a que el contenido de Ni produce una mayor estabilización de la fase  $\beta$ . El análisis por EDS de las zonas se muestra en la Tabla 6.17.

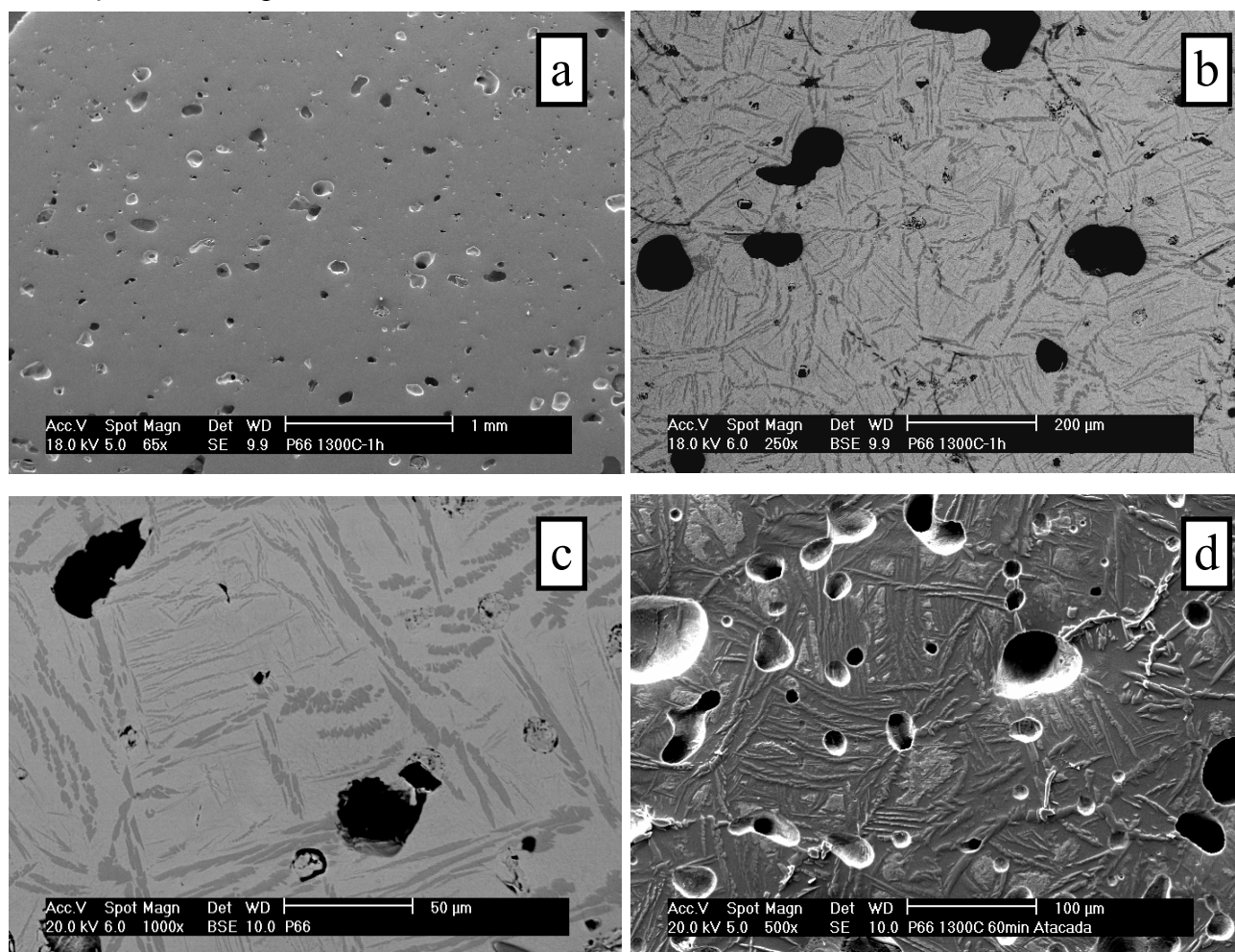


Figura 6.59: Imágenes de la microestructura de un material Ti-10%316 sinterizado a 1300°C-1h.

(a) Vista general modo SE, (b) Vista general en modo BSE, (c) Detalle en modo BSE, (d) Detalle muestra atacada, modo SE. (Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

Algunos autores han empleado Ni para favorecer la formación de fase líquida durante la sinterización del Ti, detectando la formación de poros de gran tamaño tras la sinterización a 1400°C, probablemente debido al desprendimiento de H en poros cerrados [35].

Tabla 6.17: Composición de las zonas presentes en la microestructura de la Figura 6.59

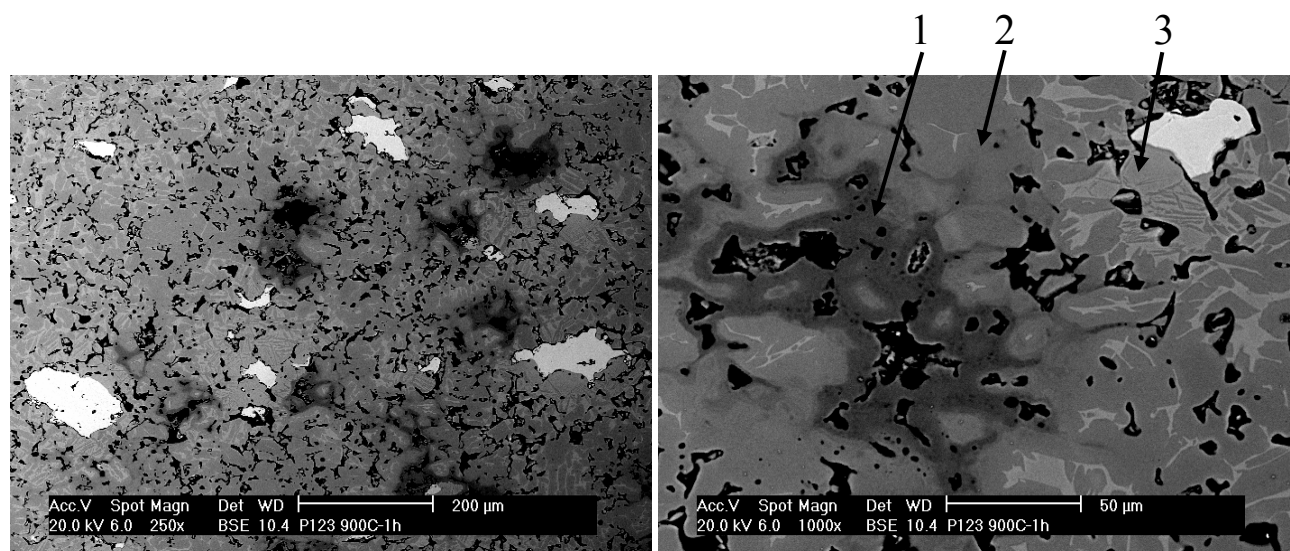
	Zona $\alpha$ primaria	Zona $\alpha+\beta$
%wt Ti	100	88,06
%wt Cr	-	2,01
%wt Fe	-	8,13
%wt Ni	-	1,80



### 6.5.3 Materiales Ti-2Al-7Fe

#### 6.5.3.1 Ti-2Al-7Fe(ASC)

Los resultados obtenidos mediante análisis térmico diferencial mostraron que la introducción de Al elemental en los materiales provoca una reacción exotérmica a la temperatura de 656°C, con una liberación de energía mucho mayor que en la reacción Ti-Fe. En la Figura 6.60 se muestra el estado de la microestructura de un material Ti-2Al-7Fe(ASC) sinterizado a 900°C durante 1h. Al igual que en los materiales Ti-7Fe(ASC), las partículas de Fe no han terminado de difundir a esta temperatura. Por el contrario, en la microestructura no se encuentran partículas de Al, que han desaparecido tras la reacción exotérmica Ti-Al. En su lugar, aparecen poros de gran tamaño (de hasta 100µm), típicos de la sinterización reactiva [27]. Alrededor de los poros se aprecian zonas donde se produce la estabilización de la fase  $\alpha$  del Ti. Los análisis por EDS de las zonas marcadas en la Figura 6.60 se muestran en la Tabla 6.18. La zona 1 tiene una composición cercana a la del intermetálico  $Ti_3Al$ , mientras que las zonas 2 y 3 están suficientemente alejadas de la partícula de Al, sin que se encuentre presencia del mismo. Algunos autores han observado la formación de fases TiAl y  $Ti_3Al$  durante la sinterización de Ti-5Al-2.5Fe, obtenido mediante mezcla de polvos elementales, observando que los intermetálicos se disuelven completamente a temperaturas mayores de 1000°C [36], pero creando porosidad de gran tamaño difícil de cerrar durante la sinterización [37].

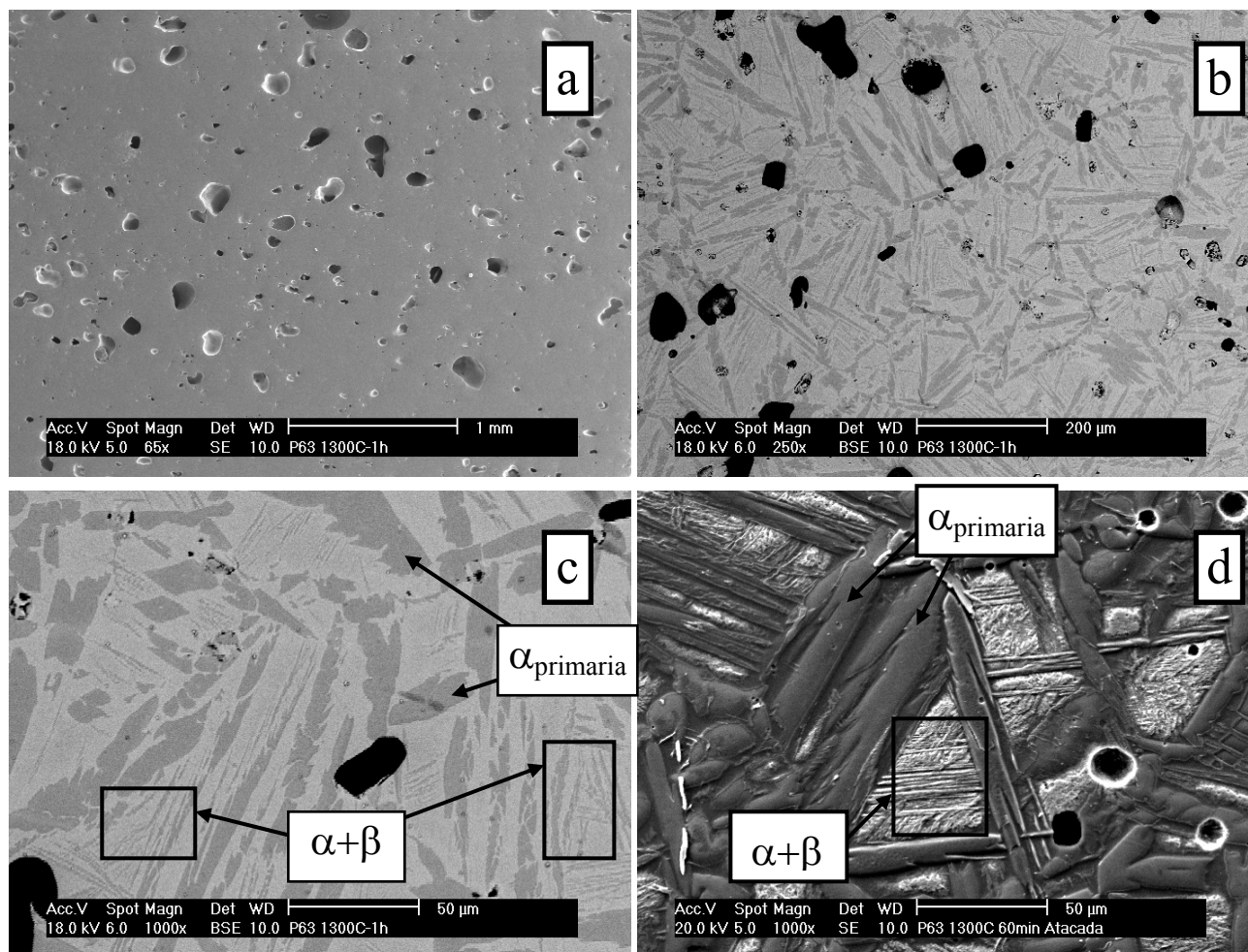


**Figura 6.60:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-2Al-7Fe(ASC) sinterizado a 900°C-1h.  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

**Tabla 6.18:** Análisis EDS de las zonas marcadas en la Figura 6.60

	Zona 1	Zona 2	Zona 3
%wt Al	18,05	-	-
%wt Ti	81,95	100	89,66
%wt Fe	-	-	10,34

A mayores temperaturas de sinterización no se encuentran zonas intermetálicas, y las microestructuras presentan una elevada porosidad introducida por ambas adiciones de Al y Fe, de acuerdo a la bibliografía. En la Figura 6.61 se muestran las microestructuras de los materiales sinterizados a 1300°C durante 1h. Los poros más grandes corresponden a las adiciones de Fe, sin que se aprecien grandes diferencias con respecto a los materiales Ti-7Fe(ASC). Un hecho claro es que las adiciones de Al introducen mayor porosidad en las aleaciones, lo que se ha constatado por las disminuciones de densidad medidas en los materiales (ver Figura 6.41).



**Figura 6.61:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-2Al-7Fe(ASC) sinterizado a 1300°C-1h.

(a) Vista general modo SE, (b) Vista general en modo BSE, (c) Detalle en modo BSE, (d) Detalle muestra atacada, modo SE. (Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

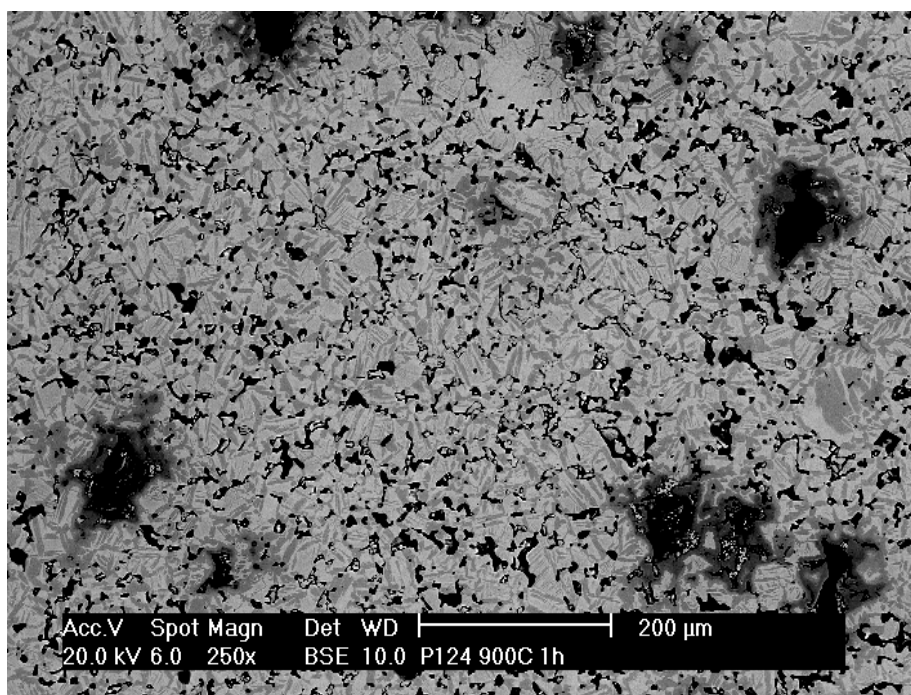
El análisis EDS de las zonas  $\alpha$  primaria y  $\alpha+\beta$  se muestra en la Tabla 6.19. La fase  $\alpha$  primaria muestra un mayor contenido de Al respecto a la región  $\alpha+\beta$ . Sin embargo, el Al de las zonas  $\alpha+\beta$  se concentra en las regiones  $\alpha$ , por lo que el contenido real de Al es muy similar para la fase  $\alpha$  primaria y la fase  $\alpha$  de las regiones  $\alpha+\beta$ .

**Tabla 6.19:** Composición de las zonas presentes en la microestructura de la Figura 6.61

	Zona $\alpha$ primaria	Zona $\alpha+\beta$
%wt Al	2,62	2,13
%wt Ti	97,38	86,86
%wt Fe	-	11,01

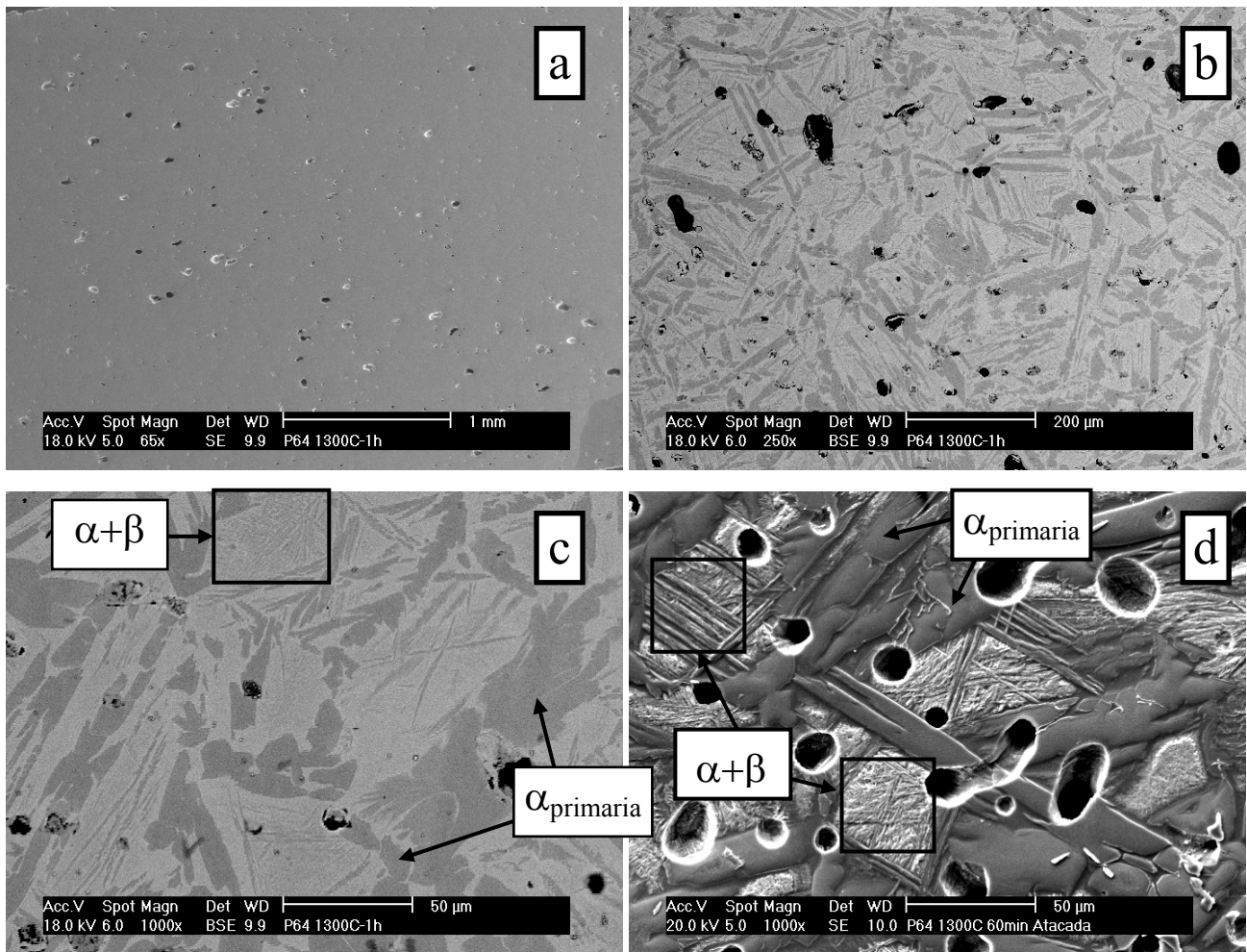
### 6.5.3.2 Ti-2Al-7Fe(Carbonilo)

En la Figura 6.62 se muestra la microestructura de un material Ti-2Al-7Fe(Carbonilo) sinterizado a 900°C durante 1h. A esta temperatura el Fe ha difundido completamente, y aparecen poros debido a la reacción de Ti-Al.



**Figura 6.62:** Imágen de la microestructura de un material Ti-2Al-7Fe(Carbonilo) sinterizado a 900°C-1h.  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

Mediante el análisis de las microestructuras obtenidas a temperaturas altas de sinterización (ver Figura 6.63), se puede apreciar que el tamaño de poro residual, causado por las partículas de Al, es mayor que el causado por el Fe carbonilo, pero inferior al tamaño de partícula inicial de Al. En estudios anteriores se ha observado que para altas cantidades de Al, la sinterización reactiva produce materiales difíciles de densificar, con poros de gran tamaño que no disminuyen tras la sinterización [28]. Por otro lado, el tamaño de poro residual debido al Al elemental es menor que el que originan las adiciones de Fe ASC100.29.

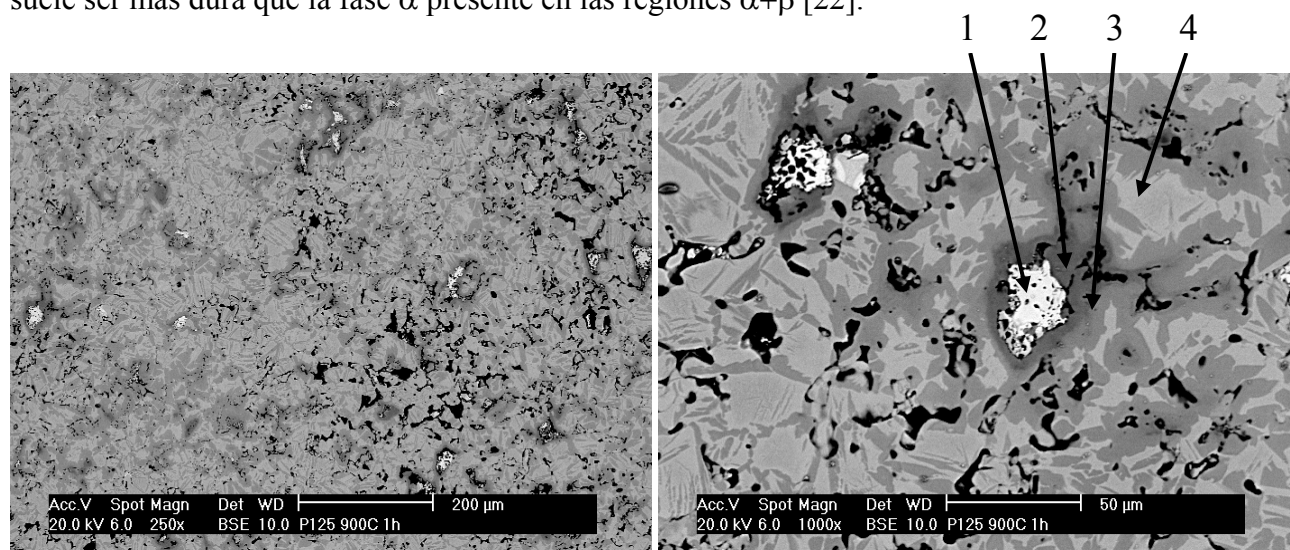


**Figura 6.63:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-2Al-7Fe(carbonilo) sinterizado a 1300°C-1h.  
 (a) Vista general modo SE, (b) Vista general en modo BSE, (c) Detalle en modo BSE,  
 (d) Detalle muestra atacada, modo SE. (Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

### 6.5.3.3 Ti-2Al-7Fe(Fe-25Ti, Fe-50Al)

La introducción de Al por medio de la ferroaleación Fe-50Al produce un mecanismo de difusión diferente al que se produce con las adiciones de Al elemental. La naturaleza intermetálica y el alto punto de fusión del Fe-50Al ( $\sim 1165^{\circ}\text{C}$ ) hace que las partículas no se disuelvan completamente a  $900^{\circ}\text{C}$ . En la Figura 6.64 se muestran imágenes de la microestructura del material Ti-2Al-7Fe(Fe-25Ti, Fe-50Al) sinterizado a  $900^{\circ}\text{C}$  durante 1h. Se aprecia una región de difusión alrededor de las partículas de Fe-50Al. El análisis semicuantitativo de las regiones señaladas en la figura, se muestra en la Tabla 6.20. Se observa que en la zona 1 el contenido de Al es muy inferior al contenido inicial (50%), lo que indica que se produce una rápida difusión del Al hacia el Ti. Por el contrario, en la zona 2 sólo se encuentra un contenido de Ti en torno al 5%, por lo que la difusión es claramente asimétrica. Este hecho se manifiesta por la microporosidad interna encontrada en las partículas de Fe-50Al, generada por el efecto Kirkendall. La difusión del Al en Ti está además favorecida por la existencia de Fe, según muestran algunos estudios [23].

El Al se encuentra en mayor proporción en la zona 2, y en menor proporción en la zona 3. La zona 4 no presenta contenido de Al, y tiene una composición en torno al 10% de Fe. El hecho de que en la zona 4 no haya Al se debe a que dichas zonas son del tipo  $\alpha+\beta$ , y los elementos alfégenos tienden a concentrarse inicialmente en las zonas de  $\alpha$  primaria. Las láminas de  $\alpha$  incluidas en las regiones  $\alpha+\beta$ , presentan menor concentración de elementos alfégenos que las zonas  $\alpha$  primaria debido al mecanismo de distribución de los elementos de aleación. Según la bibliografía, la fase  $\alpha$  primaria tiene tendencia a enriquecerse en elementos alfégenos, por lo que suele ser más dura que la fase  $\alpha$  presente en las regiones  $\alpha+\beta$  [22].



**Figura 6.64:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-2Al-7Fe(Fe-25Ti, Fe-50Al) sinterizado a  $900^{\circ}\text{C}$ -1h. (Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

**Tabla 6.20:** Análisis EDS de las zonas marcadas en la Figura 6.64

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
%wt Al	7,91	15,63	4,12	-
%wt Ti	4,74	84,37	95,88	90,22
%wt Fe	87,35	-	-	9,78



La microestructura de los materiales sinterizados a 1300°C durante 1h se muestra en la Figura 6.65. Se observa que la porosidad es de tipo cerrado, con un tamaño de poro pequeño, en torno a las 20µm. Por otro lado, las láminas de  $\alpha$  primaria tienen un ancho mayor que las encontradas en los materiales realizados con las adiciones de Al elemental. El contenido de impurezas de la adición Fe-25Ti también introduce estabilizadores alfégenos que contribuyen al engrosamiento de las láminas de  $\alpha$  primaria.

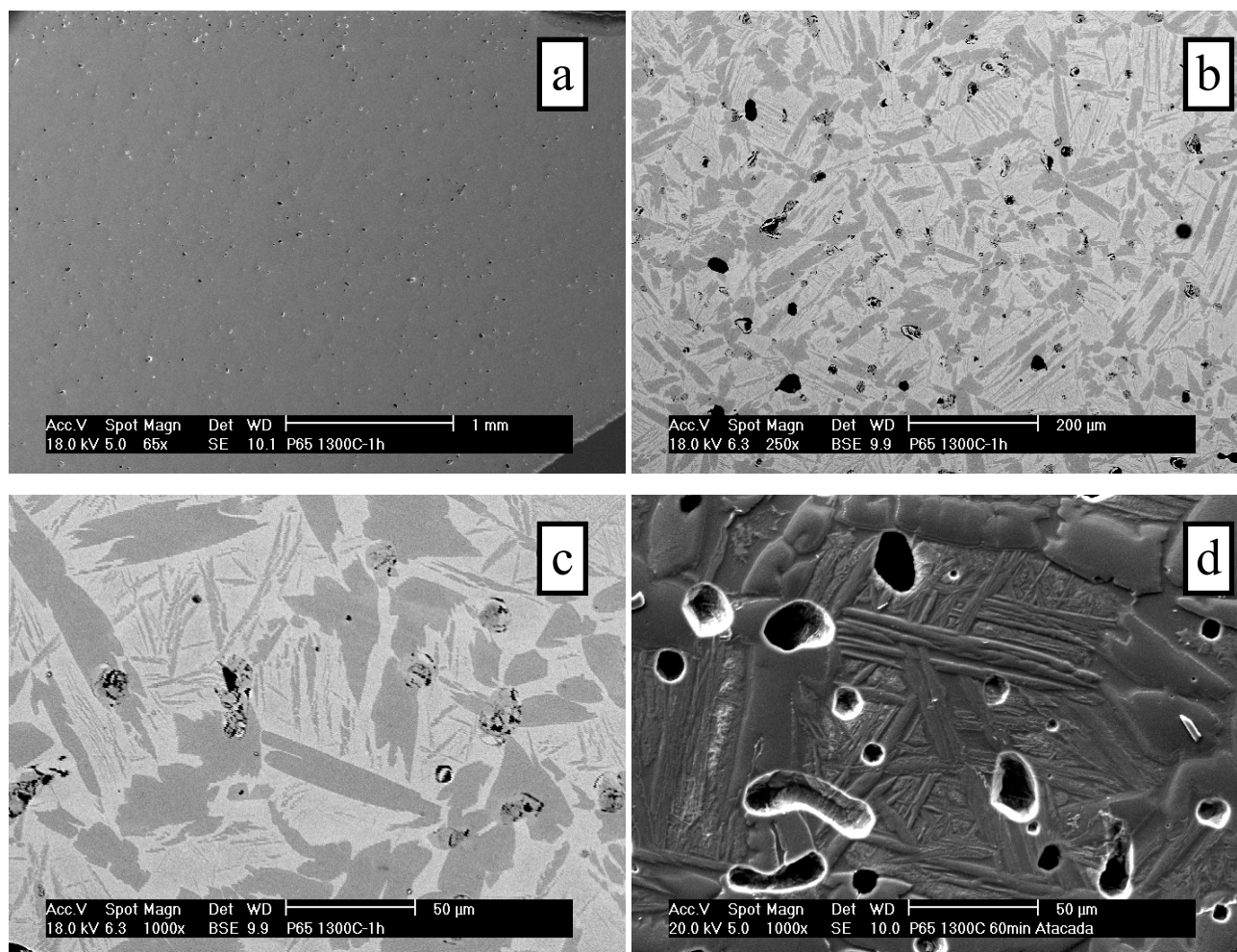


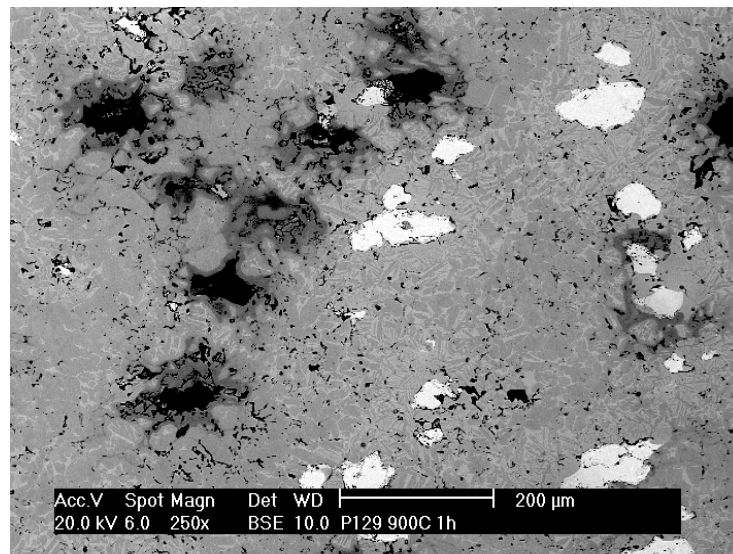
Figura 6.65: Imágenes de la microestructura de un material Ti-2Al-7Fe(Fe-25Ti, Fe-50Al) sinterizado a 1300°C-1h.

(a) Vista general modo SE, (b) Vista general en modo BSE, (c) Detalle en modo BSE, (d) Detalle muestra atacada, modo SE. (Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

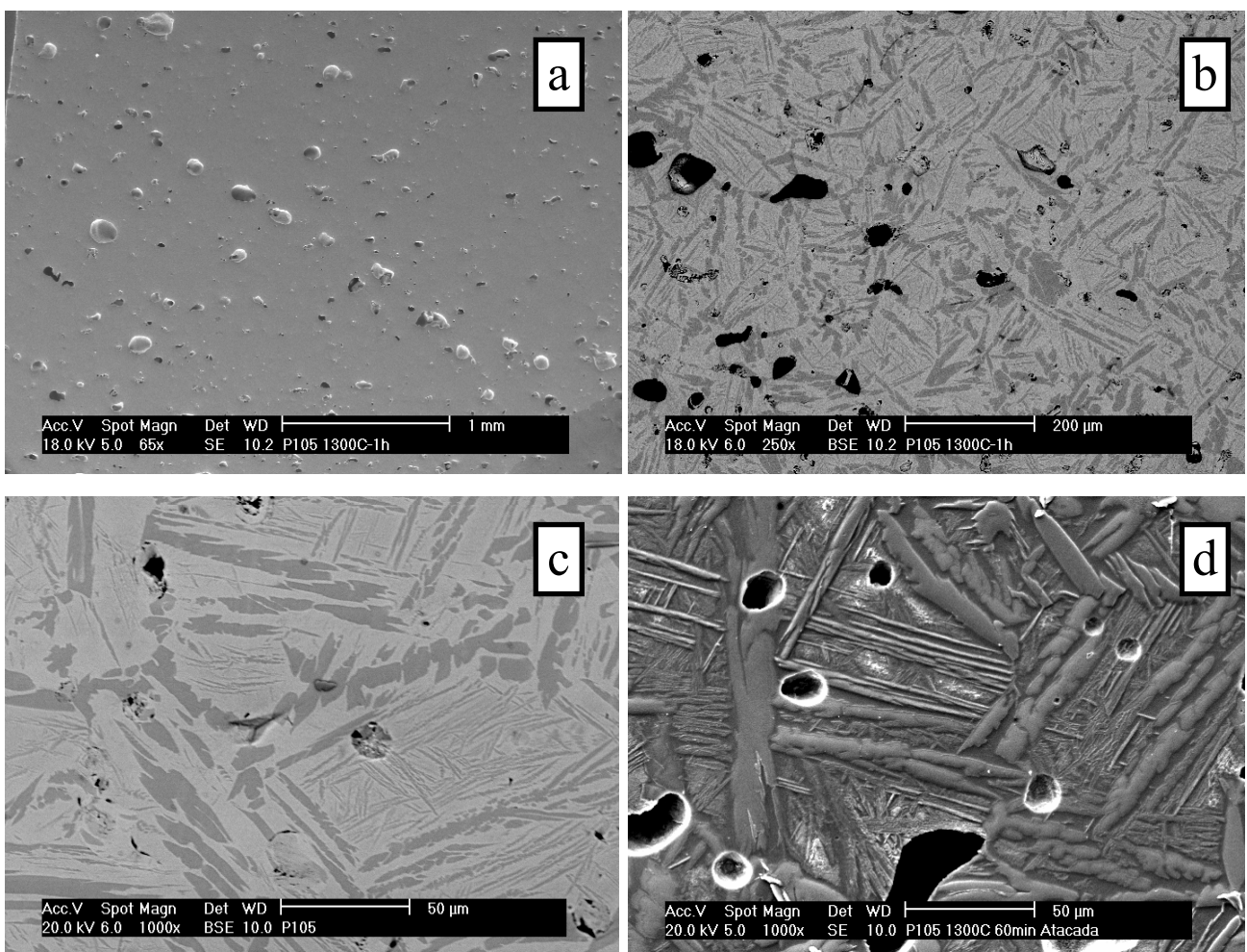
#### 6.5.3.4 Ti-2Al-8%430

La microestructura de un material Ti-2Al-8%430 sinterizado a 900°C durante 1h se muestra en la Figura 6.66. La microestructura obtenida es del mismo tipo que la encontrada en los materiales realizados con Fe ASC100.29, con partículas de adición de Fe no disueltas, y poros como consecuencia de las adiciones de Al metálico.

A 1300°C la porosidad encontrada en el material tiene, sin embargo, un tamaño menor que en los materiales realizados con adiciones de Fe ASC100.29. Se aprecia un ligero engrosamiento de las láminas de  $\alpha$  primaria respecto al material Ti-8%430 (ver Figura 6.67).



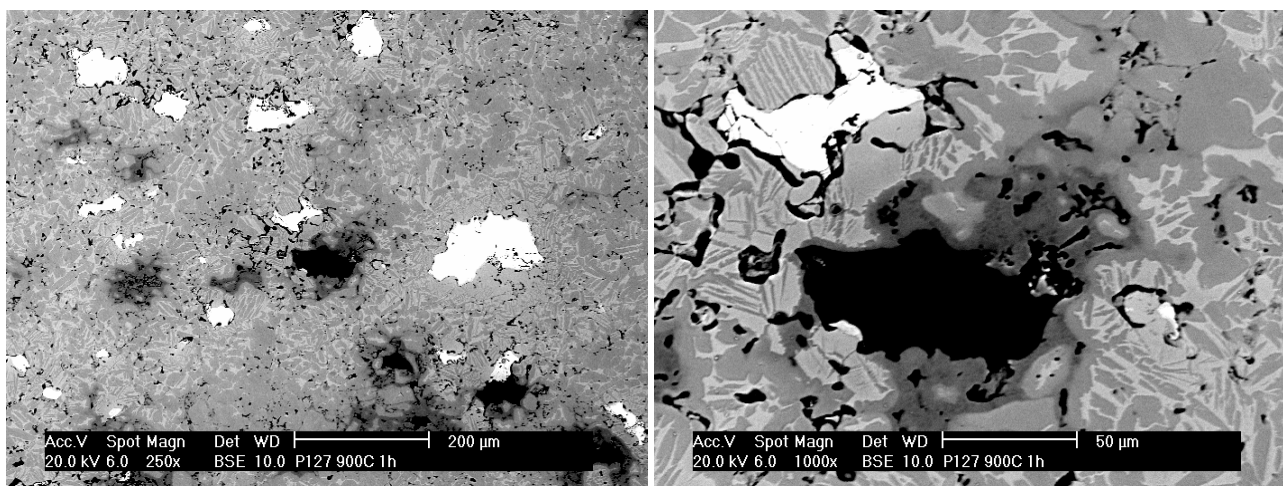
**Figura 6.66:** Imagen de la microestructura de un material Ti-2Al-8%430 sinterizado a 900°C-1h.  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)



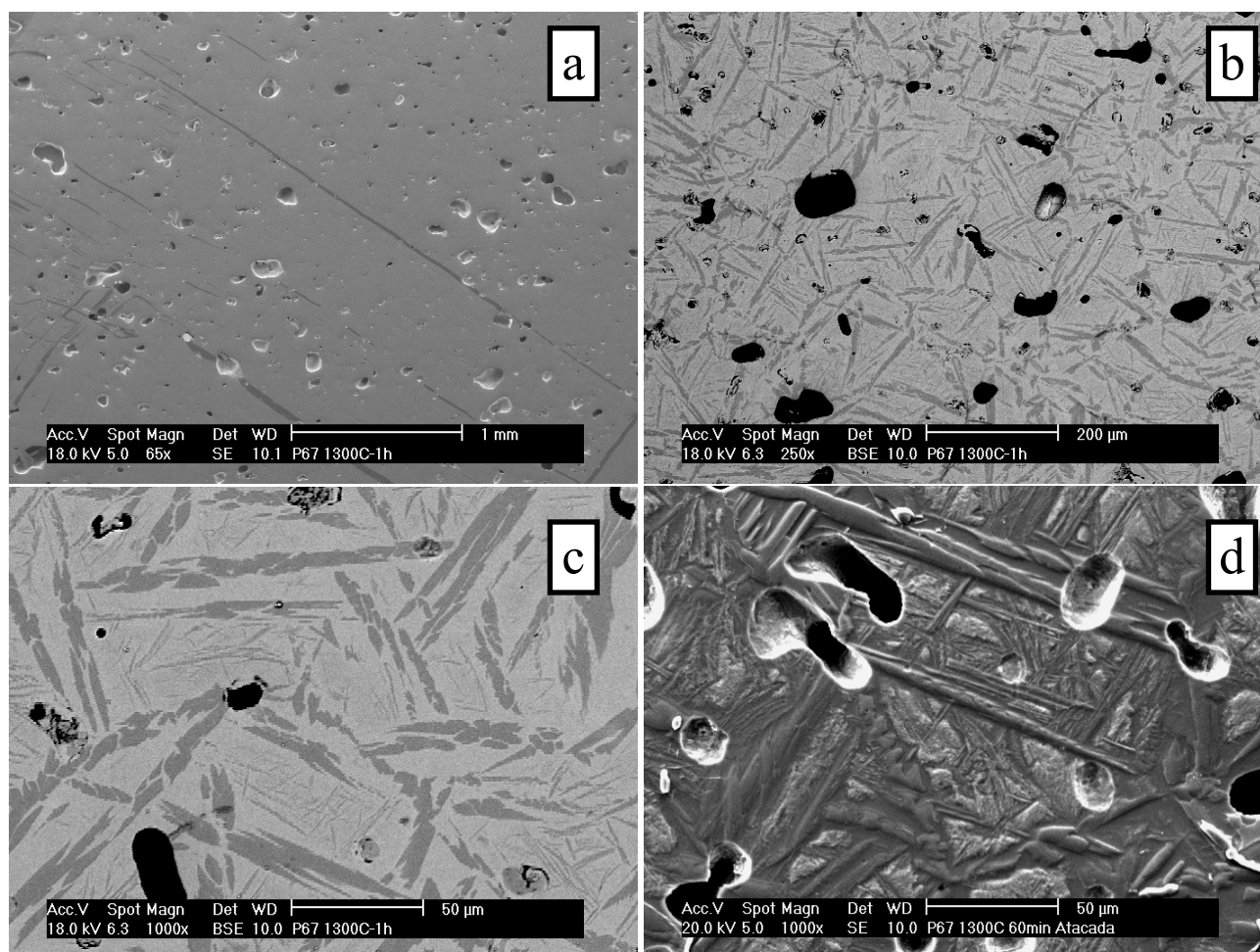
**Figura 6.67:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-2Al-8%430 sinterizado a 1300°C-1h.  
(a) Vista general modo SE, (b) Vista general en modo BSE, (c) Detalle en modo BSE,  
(d) Detalle muestra atacada, modo SE. (Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)

### 6.5.3.5 Ti-2Al-10%316

Las microestructuras formadas en los materiales Ti-2Al-10%316 son muy similares a las de los materiales Ti-2Al-8%430. En este caso, las láminas de  $\alpha$  primaria son más delgadas, debido al mayor contenido de elementos betágenos en este material (Fe, Cr y Ni). Las microestructuras formadas tras sinterizar durante 1h a 900°C y a 1300°C se muestran en la Figura 6.68 y Figura 6.69 respectivamente.



**Figura 6.68:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-2Al-10%316 sinterizado a 900°C-1h.  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)



**Figura 6.69:** Imágenes de la microestructura de un material Ti-2Al-10%316 sinterizado a 1300°C-1h.  
(a) Vista general modo SE, (b) Vista general en modo BSE, (c) Detalle en modo BSE, (d) Detalle muestra atacada, modo SE. (Condiciones: Lote 1 – simple efecto – 60min)



## 6.6 Sumario

### Sustratos de sinterización

- Según los cálculos termodinámicos realizados, se ha encontrado que los óxidos  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  son estables en presencia de Ti, por lo que ambos materiales pueden ser empleados como sustrato de sinterización.
- Se ha comprobado experimentalmente la aptitud del  $ZrO_2$  en forma de gránulos densos para los sustratos de sinterización, si bien se producen interacciones que pueden deteriorar los gránulos en presencia de Al. Los sustratos de  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  en forma de compacto en verde o sinterizado poroso, no han proporcionado resultados satisfactorios.

### Sinterabilidad

- Los materiales realizados con el polvo base de Ti-lote 2, presentan mayores densidades, densificaciones y variaciones dimensionales que los realizados a partir del lote 1.
- El tipo de prensado (simple/doble efecto) no tiene una influencia significativa en la densidad, densificación y variaciones dimensionales de los materiales.
- Las variaciones dimensionales son elevadas en todos los casos, alcanzando en algunos materiales contracciones dimensionales de hasta el 10%, que se traducen en disminuciones de volumen del 25%.
- Las adiciones de Fe ASC100.29 disminuyen la sinterabilidad del material base, mientras que las adiciones de Fe carbonilo la incrementan.
- La densidad de los materiales aumenta con la temperatura de sinterización en todos los materiales. Se han obtenido densidades máximas en torno al 96% de la teórica a 1300°C.
- El aumento del tiempo de sinterización de 60 a 180min a 1200°C produce aumentos de densidad inferiores a los producidos con el incremento de temperatura hasta 1300°C.
- Las adiciones de un 2% de Al disminuyen la sinterabilidad de los materiales.

### Análisis de la sinterización

- El estudio mediante DTA ha mostrado que las partículas de Fe ASC100.29 producen una reacción exotérmica Ti-Fe a 1090°C, debido a que el gran tamaño de partícula de Fe limita su difusión, existiendo partículas de Fe no disueltas a la temperatura de ignición. En este caso se produce un tipo de sinterización reactiva, incluso empleando velocidades de calentamiento de 2°C/min. Existe la posibilidad de formación de fase líquida transitoria ligada al proceso de sinterización reactiva, y debida al aumento de temperatura provocado por la reacción exotérmica Ti-Fe.
- Las adiciones de Fe carbonilo no producen reacciones exotérmicas significativas incluso a velocidades de calentamiento de hasta 20°C/min. Las partículas de Fe carbonilo se disuelven en la matriz de Ti antes de alcanzar la temperatura de ignición. Se puede afirmar que el proceso de sinterización se desarrolla completamente en estado sólido.

- Las partículas de Fe-25Ti no producen reacción exotérmica en ningún caso puesto que no hay Fe elemental en la mezcla.
- Los aceros 430 y 316 producen reacciones exotérmicas menos intensas que las de Fe ASC100.29, y con una cinética de reacción más lenta. De nuevo, las reacciones son consecuencia del gran tamaño de partícula de las adiciones, que no se disuelven completamente a la temperatura de ignición.
- La porosidad encontrada en los materiales se ha atribuido a dos procesos independientes. En primer lugar se produce porosidad del tipo Kirkendall, debido a la mayor velocidad de difusión del Fe en Ti que del Ti en Fe. La difusión es más asimétrica en los materiales realizados con Fe elemental, mientras que las adiciones de Fe-25Ti, 430 y 316 presentan una difusión menos asimétrica. El segundo tipo de porosidad se genera debido a la reacción exotérmica Ti-Fe, que aparece en los sistemas con adiciones de gran tamaño de partícula (ASC100.29, 430 y 316), en los que se produce un tipo de sinterización reactiva.
- La adición de Al elemental produce una reacción exotérmica más energética que la Ti-Fe. La porosidad derivada de la reacción disminuye de tamaño a altas temperaturas de sinterización. Las adiciones de Al por medio de Fe-50Al no producen reacción exotérmica, pero generan porosidad de pequeño tamaño debida al efecto Kirkendall.

## 6.7 Referencias

- [1] C. Cingi, Mold-metal reactions in magnesium investment castings, Department of Mechanical Engineering, vol. PhD Thesis: Helsinki University of Technology, 2006.
- [2] S.-Y. Sung, Y.-J. Kim, Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings, *Materials Science and Engineering: A*, 2005, vol.405, pp.173-177.
- [3] S. Y. Sung, B. J. Choi, B. S. Han, H. J. Oh, Y. J. Kim, Evaluation of alpha-case in titanium castings, *Journal of Materials Science & Technology*, 2008, vol.24, pp.70-74.
- [4] C. Yuyong, X. Shulong, T. jing, K. Fantao, W. Huiguang, Reaction of titanium with different mould shell materials, *International Technology and Innovation Conference- ITIC*, 2006, vol.Section I, *Advanced Manufacturing Technology*, pp.439-442.
- [5] C. Frueh, D. R. Poirier, M. C. Maguire, R. A. Harding, Attempts to develop a ceramic mould for titanium casting - a review, *International Journal of Cast Metals Research*, 1996, vol.9, pp.233-239.
- [6] R. Turner, Titanium investment castings, *Advanced materials & processes*, 2008, vol.166, pp.35-36.
- [7] M. Gauthier, E. Baril, High-tempearure interaction of titanium with ceramic materials, *Proceedings of the 2005 International conference on powder metallurgy & particulate materials*, Montreal, Canada: MPIF, 2006.
- [8] E. Benko, P. Klimczyk, J. Morgiel, A. Wlochowicz, T. L. Barr, Electron microscopy investigations of the cBN-Ti compound composites, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, vol.81, pp.336-340.
- [9] R. R. Wang, G. E. Welsch, M. Castro-Cedeno, Interfacial reactions of cast titanium with mold materials, *International Journal of Prosthodontics*, 1998, vol.11, pp.33-43.
- [10] L. Teng, W. Li, F. Wang, Effect of Ti content on the martensitic transformation in zirconia for Ti-ZrO<sub>2</sub> composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, vol.319, pp.228-232.
- [11] C. C. Hung, P. L. Lai, C. C. Tsai, T. K. Huang, Y. Y. Liao, Pure titanium casting into titanium-modified calcia-based and magnesia-based investment molds, *Materials Science and Engineering: A*, 2007, vol.454-455, pp.178-182.
- [12] C.-C. Hung, G.-L. Hou, C.-C. Tsai, C.-C. Huang, Pure titanium casting into zirconia-modified magnesia-based investment molds, *Dental Materials*, 2004, vol.20, pp.846-851.
- [13] P. Wanjara, R. A. L. Drew, J. Root, S. Yue, Evidence for stable stoichiometric Ti<sub>2</sub>C at the interface in TiC particulate reinforced Ti alloy composites, *Acta Materialia*, 2000, vol.48, pp.1443-1450.
- [14] F. Romero, V. Amigo, M. D. Salvador, A. Vicente, Interactions in titanium matrix composites reinforced by titanium compounds by conventional PM route, *Progress in Powder Metallurgy*, Pts 1 and 2, 2007, vol.534-536, pp.817-820.
- [15] L. D. Teng, F. M. Wang, W. C. Li, Thermodynamics and microstructure of Ti-ZrO<sub>2</sub> metal-ceramic functionally graded materials, *Materials Science and Engineering A*, 2000, vol.293, pp.130-136.
- [16] T. Schubert, T. Hutsch, B. Kieback, Personal communication, Dresde, 2006.
- [17] R. Wakabayashi, S. Sasaki, I. Saita, M. Sato, H. Uesugi, T. Akiyama, Self-ignition Combustion Synthesis of TiFe in Hydrogen Atmosphere, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.In Press, Accepted Manuscript.
- [18] I. Saita, M. Sato, H. Uesugi, T. Akiyama, Hydriding combustion synthesis of TiFe, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, vol.446-447, pp.195-199.
- [19] *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*: ASM International, 1987.
- [20] *ASM Handbook - Alloy phase diagrams*: ASM-International, 1992.
- [21] W. Wei, Y. Liu, K. Zhou, B. Huang, Effect of Fe addition on sintering behaviour of titanium powder, *Powder Metallurgy*, 2003, vol.46, pp.246-250.
- [22] G. Lütjering, J. C. Williams, *Titanium. Engineering Materials and Processes*, Berlin-Heidelberg: Springer, 2003.

- [23] Y. Mishin, C. Herzig, Diffusion in the Ti-Al system, *Acta Materialia*, 2000, vol.48, pp.589-623.
- [24] B. Kieback, W. Schatt, Anwendung eines kurzzeitigen Flüssigphasensinterns für die Herstellung von Fe-Ti-Sinterlegierungen, *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, 1980, vol.28, pp.204-215.
- [25] H. Nakajima, K. Yusa, Y. Kondo, Diffusion of iron in a diluted [alpha]-Ti-Fe alloy, *Scripta Materialia*, 1996, vol.34, pp.249-253.
- [26] H. Nakajima, S. Ohshida, K. Nonaka, Y. Yoshida, F. E. Fujita, Diffusion of iron in [beta] Ti-Fe alloys, *Scripta Materialia*, 1996, vol.34, pp.949-953.
- [27] R. M. German, *Liquid phase sintering*, New York: Plenum Press, 1985.
- [28] P. G. Esteban, E. Gordo, E. M. Ruiz-Navas, Influence of high-energy milling and sintering cycle on obtaining TiAl from elemental Ti and Al powders, *Progress in Powder Metallurgy*, Pts 1 and 2, 2007, vol.534-536, pp.813-816.
- [29] C. S. Wang, K. S. Zhang, H. J. Pang, Y. Z. Chen, C. Dong, Laser-induced self-propagating reaction synthesis of Ti-Fe alloys, *Journal of Materials Science*, 2008, vol.43, pp.218-221.
- [30] B. F. Kieback, W. Schatt, E. Friedrich, Sintering of Titanium Alloyed Steels, *Powder Metallurgy*, 1985, vol.28, pp.93-96.
- [31] B. F. Kieback, W. Schatt, G. Jangg, Titanium-Alloyed Sintered Steels, *Powder Metallurgy International*, 1984, vol.16, pp.207-212.
- [32] W. H. Baek, R. M. German, Transient Liquid-Phase Sintering in the Fe-Fe<sub>2</sub>Ti System, *International Journal of Powder Metallurgy*, 1986, vol.22, pp.235-244.
- [33] G. B. Kale, R. V. Patil, P. S. Gawade, Interdiffusion studies in titanium-304 stainless steel system, *Journal of Nuclear Materials*, 1998, vol.257, pp.44-50.
- [34] R. V. Patil, G. B. Kale, P. S. Gawde, Diffusion reactions in titanium/Inconel-600 system, *Journal of Nuclear Materials*, 2001, vol.297, pp.153-160.
- [35] R. J. Low, I. M. Robertson, G. B. Schaffer, Excessive porosity after liquid-phase sintering of elemental titanium powder blends, *Scripta Materialia*, 2007, vol.56, pp.895-898.
- [36] R. P. Siqueira, H. R. Z. Sandim, V. A. R. Henriques, J. F. C. Lins, Microstructural evolution during sintering of the P/M blended elemental Ti-5Al-2.5Fe alloy, *Advanced Powder Technology* Iv, 2005, vol.498-499, pp.55-60.
- [37] O. M. Ivasishin, Cost-effective manufacturing of titanium parts with powder metallurgy approach, *Materials Forum* 2005, vol.29, pp.1-8.

***CAPÍTULO 7 – Caracterización Mecánica***



## Índice

<b>7.</b>	<b>Caracterización Mecánica</b>	<b>277</b>
<b>7.1</b>	<b>Materiales Ti</b>	<b>277</b>
7.1.1	Influencia de la temperatura, del lote y del tipo de prensado	277
7.1.2	Correlaciones con la densidad relativa	279
7.1.3	Análisis del contenido de O y N	281
7.1.4	Análisis de la fractura	282
<b>7.2</b>	<b>Materiales Ti-xFe</b>	<b>284</b>
7.2.1	Influencia de la temperatura de sinterización	284
7.2.2	Influencia del tiempo de sinterización	287
7.2.3	Correlaciones con la densidad relativa	289
7.2.4	Análisis de la fractura	292
<b>7.3</b>	<b>Materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe</b>	<b>294</b>
7.3.1	Influencia de la temperatura de sinterización	294
7.3.2	Influencia de las adiciones de Al	296
7.3.3	Correlaciones con la densidad relativa	297
7.3.4	Análisis del contenido de O y N	299
7.3.5	Análisis de la fractura	300
<b>7.4</b>	<b>Comparación de las propiedades mecánicas</b>	<b>303</b>
<b>7.5</b>	<b>Sumario</b>	<b>308</b>
<b>7.6</b>	<b>Referencias</b>	<b>309</b>



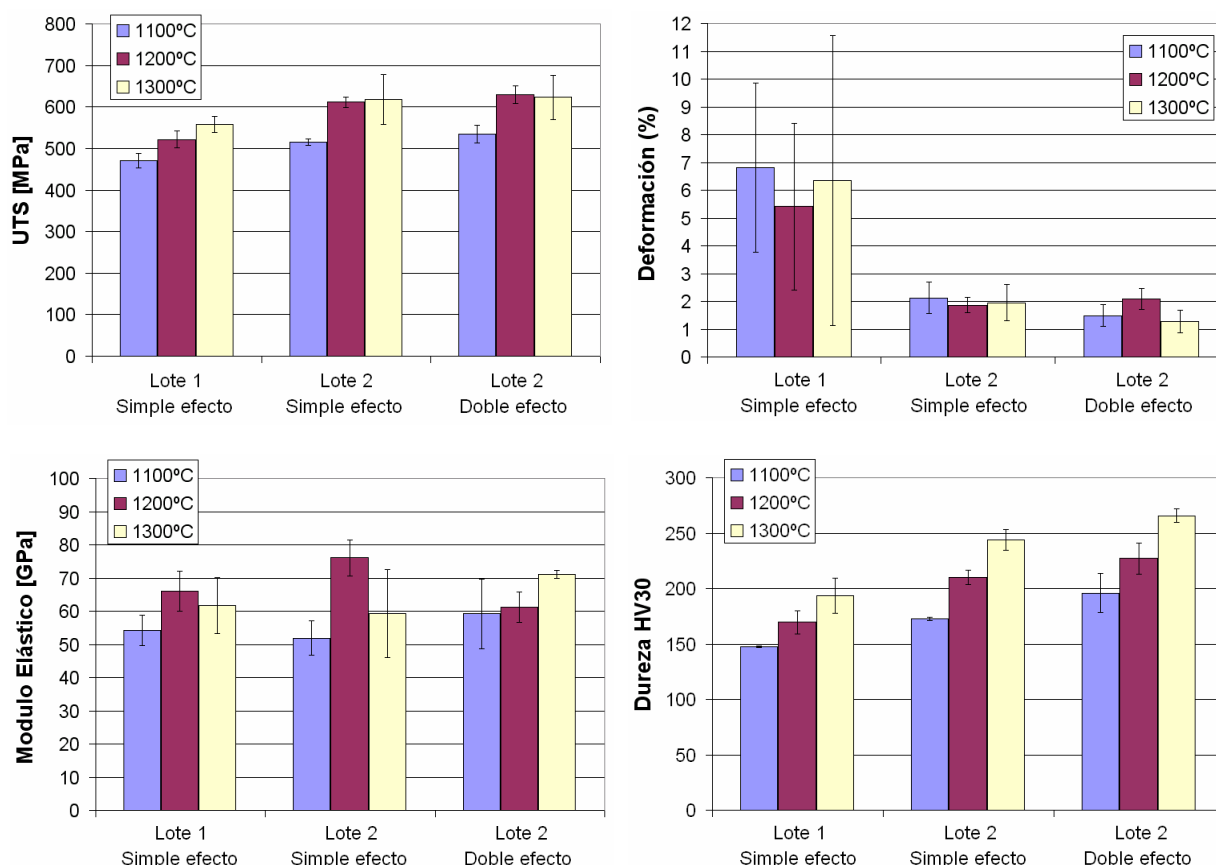


## 7. Caracterización Mecánica

### 7.1 Materiales Ti

#### 7.1.1 Influencia de la temperatura, del lote y del tipo de prensado

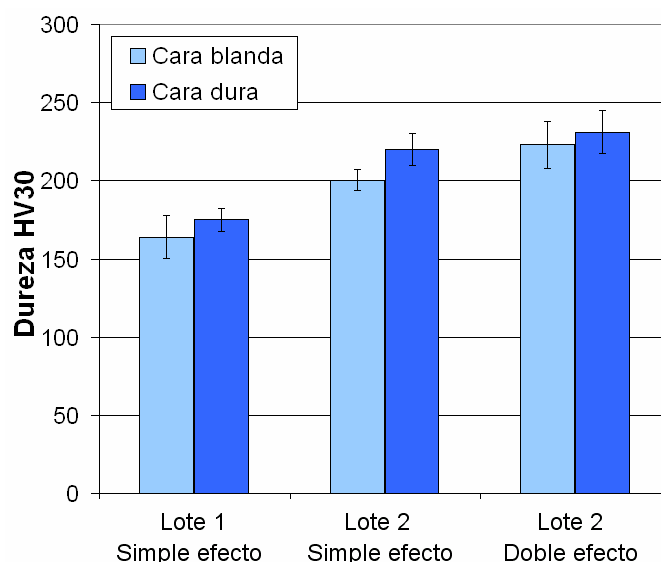
En la Figura 7.1 se representan distintas propiedades mecánicas de los materiales de Ti base en función del lote de polvo empleado, del tipo de prensado y de la temperatura de sinterización. Los materiales realizados con el lote 1 presentan resistencias ligeramente inferiores a las alcanzadas por los materiales realizados con el lote 2. Estos últimos alcanzan resistencias de 600MPa, que superan entre 50 y 100MPa los valores de la resistencia de los materiales realizados con Ti –Lote 1. El efecto más notable que se observa con el cambio de lote es la diferente capacidad de deformación de los materiales, que en el caso del lote 1 es muy superior a la de los materiales fabricados con el lote 2. Sin embargo, su desviación estándar es muy elevada, por lo que, aunque los valores medios de deformación a rotura son muy superiores a los de los materiales realizados con el lote 2, no se puede garantizar que la deformación sea elevada. El módulo elástico ha presentado una variabilidad notable, con valores entre 50 y 80GPa, sin mostrar una relación clara con la temperatura de sinterización ni con el lote de Ti. Respecto a los valores de dureza, éstos son más elevados en los materiales realizados con Ti – Lote 2, lo que concuerda con la mayor resistencia y la menor deformación observada en los materiales de dicho lote. El comportamiento de los materiales realizados con el lote 2 se debe al mayor contenido de elementos intersticiales en el polvo base, que se traslada a los materiales sinterizados, influyendo directamente en sus propiedades mecánicas. Los contenidos de O y N de los materiales se estudian en el apartado 7.1.3.



**Figura 7.1: Resistencia, deformación a rotura, módulo elástico y dureza para los materiales de Ti base**

En todos los casos se observa un efecto creciente de los valores de resistencia y de dureza con la temperatura de sinterización, debido al aumento de densidad que experimentan los materiales a medida que se incrementa dicha temperatura. En el caso de la resistencia, el lote 2 no presenta aumento entre 1200°C y 1300°C, debido probablemente a que el crecimiento de tamaño de grano contrarresta la disminución de porosidad.

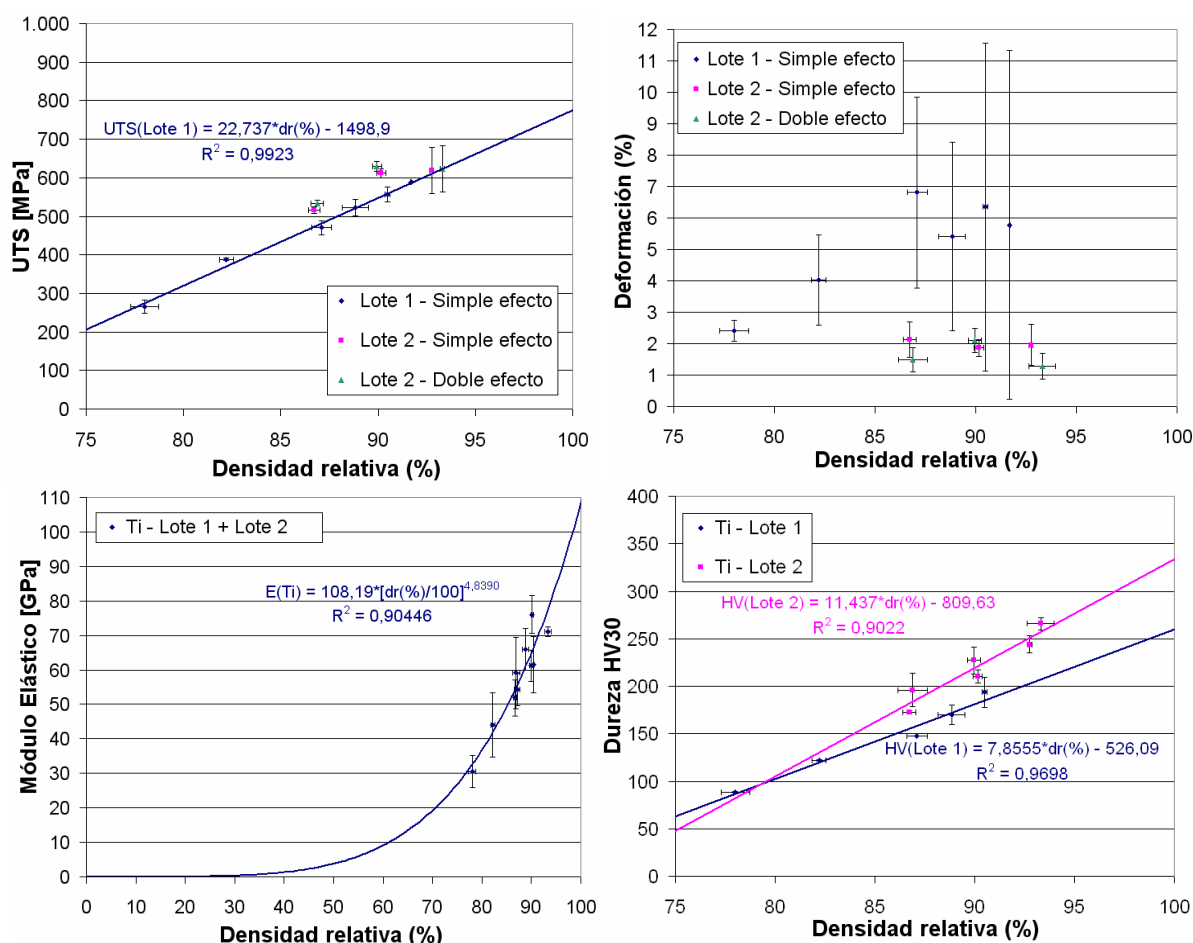
Respecto al tipo de prensado, no se han observado diferencias importantes en las propiedades mecánicas de los materiales, aunque sí se observa que la dureza presenta valores algo superiores en el caso de los materiales prensados con doble efecto. Esto es debido a la distribución simétrica de la porosidad en los materiales compactados en prensa de doble efecto. En las zonas más cercanas a los punzones la densidad es mayor, lo que repercute directamente en la dureza superficial. Por el contrario, en los materiales realizados en prensa de simple efecto, la densidad de una de las caras es mayor que en la cara alejada del punzón, por lo que la dureza es muy diferente en ambas caras. Este efecto se puede comprobar en la Figura 7.2, donde se representan los valores de dureza de los materiales en las dos caras de las muestras. Se observa que con el prensado de doble efecto se obtienen valores de dureza similares en ambas caras, mientras que el prensado de simple efecto produce materiales con mayor diferencia de dureza entre ambas caras, especialmente en los materiales realizados con el lote 2.



**Figura 7.2: Dureza HV30 medida en las dos caras de las muestras de Ti**  
(Condiciones: 1200°C - 60min)

### 7.1.2 Correlaciones con la densidad relativa

La influencia de la densidad relativa en las distintas propiedades mecánicas de los materiales se muestra en la Figura 7.3. Para la resistencia y la dureza se observan comportamientos que pueden ser aproximados por modelos lineales en el rango de densidad estudiado (75-95%). En cada caso, se indica la expresión de la correlación encontrada entre los datos, mostrándose también el coeficiente de determinación  $R^2$ . Este coeficiente es muy elevado en las correlaciones realizadas, mostrando que la densidad relativa explica, en un 99%, la variabilidad encontrada en la resistencia y, entre un 90-97% la variabilidad encontrada en la dureza. Es importante señalar que estos modelos explican la variabilidad de los datos tratados por bloques, por lo que la variabilidad dentro de cada bloque, que se muestra por las barras de error en las gráficas, no se explica por estos modelos. Respecto a la deformación a rotura, no se ha encontrado un modelo que explique adecuadamente la variabilidad de los datos, aunque se observa una clara heterocedasticidad en los valores de deformación, es decir, la variabilidad de las medidas no se mantiene para todas las observaciones, sino que es creciente con los valores de deformación. En estos casos el método ordinario de mínimos cuadrados no es adecuado, debiéndose emplear una versión corregida del mismo. No obstante, se ha observado que los valores de deformación son crecientes con la densidad para los materiales del lote 1, mientras que la deformación de los materiales del lote 2 no presenta dependencia con la densidad en el rango considerado. Por tanto, en los materiales realizados con el lote 2, la deformación está limitada por características intrínsecas del polvo, no por la densidad de los materiales.



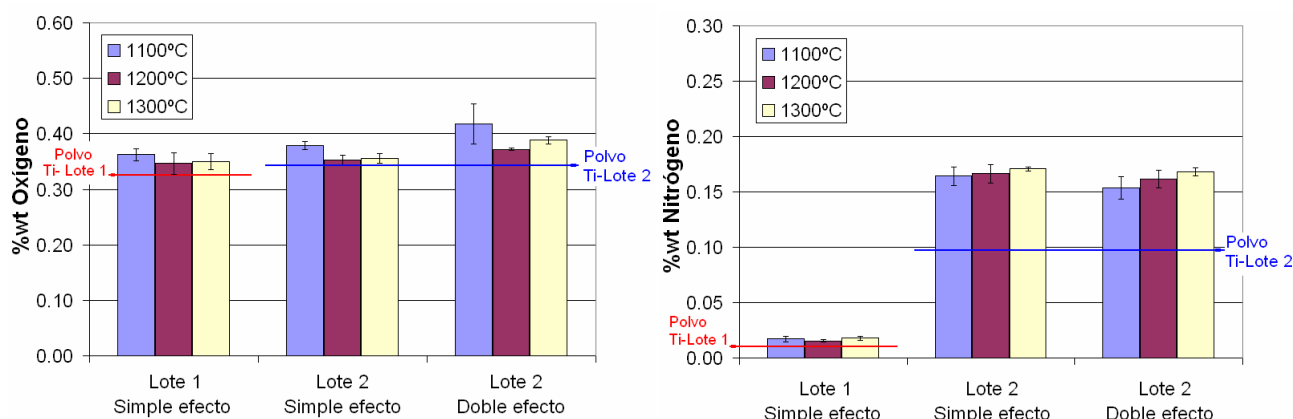
**Figura 7.3: Correlaciones de la densidad relativa con la resistencia, deformación, módulo elástico, y dureza.**  
(Condiciones: Ti –lote 1 (simple efecto), y Ti-lote 2 (simple efecto y doble efecto) - 60min)

Para realizar la correlación del módulo elástico con la densidad se ha considerado un solo grupo, incluyendo los datos del lote 1 y el lote 2. El módulo es una propiedad relativamente estable a cambios de composición, y muy dependiente de la porosidad del material, lo que permite agrupar los materiales fabricados a partir de ambos lotes para establecer una mejor relación entre las variables. La densidad relativa explica en un 90% la variabilidad del módulo. Para valores de densidad relativa del 100%, el valor estimado del módulo es de 108 GPa, que es un valor similar a los publicados en la bibliografía [1], en torno a 103 GPa para el Ti Grade 1-4. Por tanto, con el modelo ajustado, se ha obtenido un error bajo en la estimación del módulo elástico para el material completamente denso. La influencia de la densidad relativa en el módulo elástico es similar a los resultados obtenidos mediante el ajuste de modelos lineales presentados por otros autores donde, para un 70% de densidad, han obtenido valores del módulo en torno a 25 GPa [2].

Los valores de dureza de los materiales realizados con el lote 2 son superiores a los realizados con el lote 1, debido al mayor contenido de N del polvo Ti – Lote 2. La ‘tasa de endurecimiento con la densidad relativa’ (TEDR) es ligeramente distinta para ambos lotes, lo que se observa por las pendientes de las rectas obtenidas en las correlaciones. La tasa de endurecimiento calculada como la media de los dos lotes es de  $10 \pm 3$  HV30 por cada 1% de variación de densidad.

### 7.1.3 Análisis del contenido de O y N

Como ya se analizó en capítulos anteriores, el contenido de intersticiales en los materiales muestra una fuerte dependencia del lote de polvo empleado. En la Figura 7.4 se muestra el contenido de O y N para los distintos materiales fabricados a partir de los dos lotes de Ti sinterizados a distintas temperaturas. En todos los casos se aprecia un incremento de O y N respecto al contenido de los polvos de partida. Se observa poca influencia del lote o de la temperatura de sinterización en el contenido de oxígeno, mientras que el nitrógeno presenta una fuerte dependencia del lote de polvo base, con un contenido muy superior en los materiales realizados con el lote 2. Los materiales prensados con doble efecto presentan un ligero aumento del contenido de O con respecto a los prensados con simple efecto. El empleo de una mayor cantidad de lubricante en los materiales realizados con doble efecto puede introducir una mayor cantidad de lubricante residual, que deriva en el aumento del contenido de oxígeno en los materiales sinterizados. Por otra parte se observa una ligera disminución del contenido de oxígeno entre las temperaturas de 1100°C y 1200°C, que debe ser estudiado para comprobar si se trata de un efecto debido a factores de procesado (lotes de prensado o sinterización) o si, por el contrario, se producen fenómenos de reducción del Ti entre dichas temperaturas. Por otra parte, el contenido de N también presenta una ligera tendencia creciente con la temperatura de sinterización, aunque representa una influencia poco importante respecto a la variación introducida por el lote de polvo base.

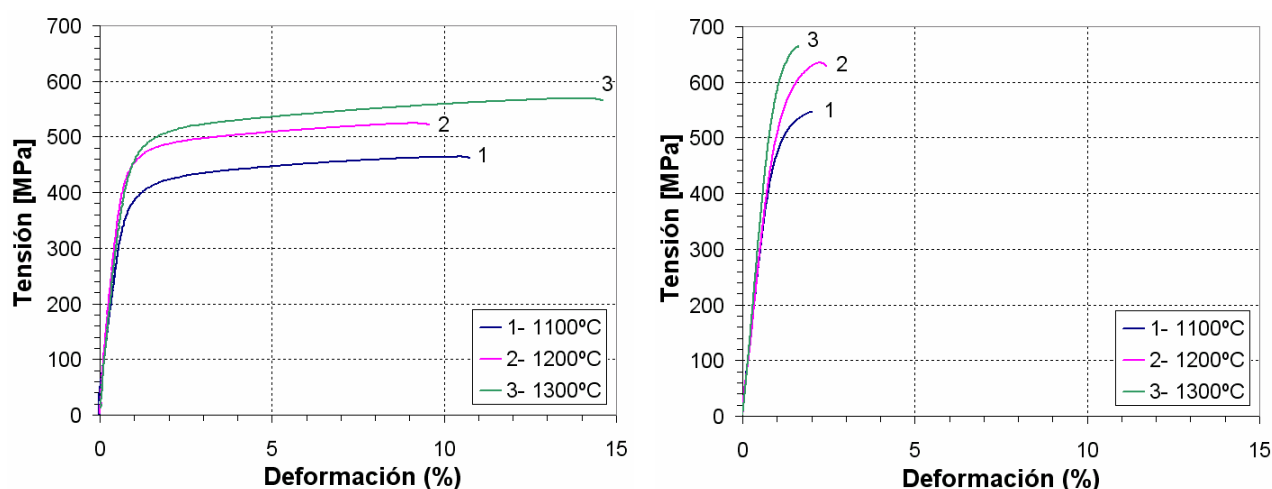


**Figura 7.4: Contenidos de oxígeno y nitrógeno medidos en los materiales de Ti base sinterizados a distintas temperaturas**

La mayor resistencia, la menor ductilidad y los mayores valores de dureza de los materiales obtenidos con el lote 2, quedan por tanto justificados por el mayor contenido de N en los mismos.

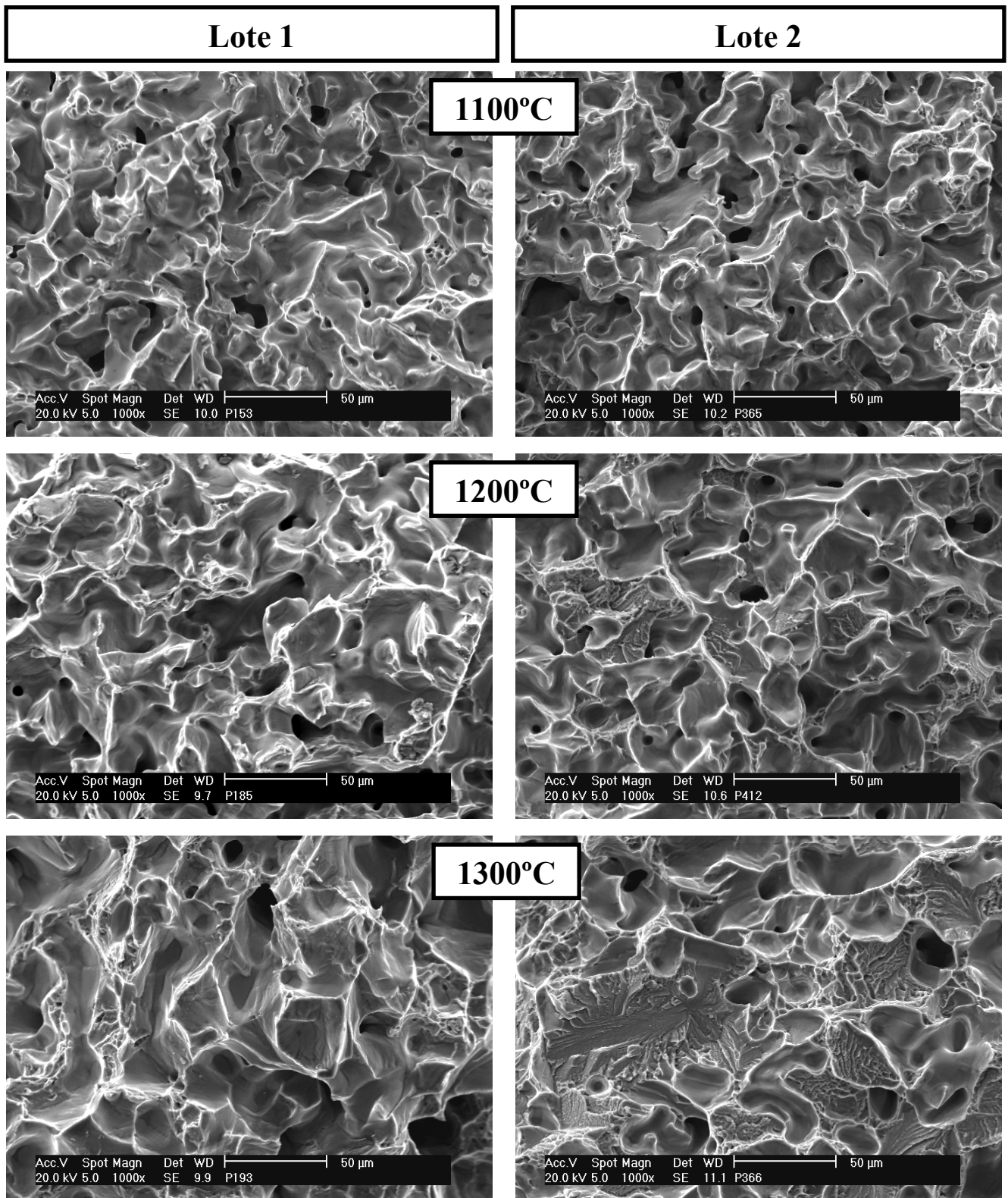
### 7.1.4 Análisis de la fractura

La Figura 7.5 muestra las curvas tensión-deformación correspondientes a los materiales que han presentado mayor deformación, ilustrando la diferencia de resistencia y ductilidad encontrada entre los materiales fabricados con ambos lotes de polvo de Ti base. Los materiales realizados con el lote 1 presentan mayor deformación, mientras que los realizados con el lote 2 tienen valores muy bajos de deformación y una mayor resistencia. En todos los casos se observa un aumento de resistencia con la temperatura de sinterización. Las curvas tensión-deformación son crecientes en todos los materiales durante prácticamente todo el ensayo. No se han observado cuellos de estricción en los materiales ensayados, debido a los bajos valores de deformación obtenidos.



**Figura 7.5:** Curvas tensión-deformación de los materiales sinterizados a 1100°C, 1200°C y 1300°C.  
Izquierda: Lote 1 – Simple efecto. Derecha: Lote 2 – Doble efecto

En la Figura 7.6 se muestran las imágenes de las superficies de fractura de los materiales del lote 1 y del lote 2 que han presentado las mejores propiedades mecánicas. Las fracturas muestran superficies de rotura donde mayoritariamente se aprecia comportamiento plástico, principalmente a 1100°C, donde no se observan diferencias significativas entre las superficies de fractura de los materiales realizados con los dos lotes. A 1200°C se aprecian zonas de rotura frágil en los materiales realizados con el lote 2, y que a 1300°C aparecen con mayor frecuencia y con zonas de mayor extensión. La presencia de estas zonas está relacionada con el aumento de resistencia que presenta el lote 2, más evidente a 1200°C y 1300°C (ver Figura 7.1).



**Figura 7.6:** Imágenes de las fracturas de los materiales sinterizados a 1100°C, 1200°C y 1300°C.  
 Izquierda: Lote 1 – Simple efecto. Derecha: Lote 2 – Doble efecto

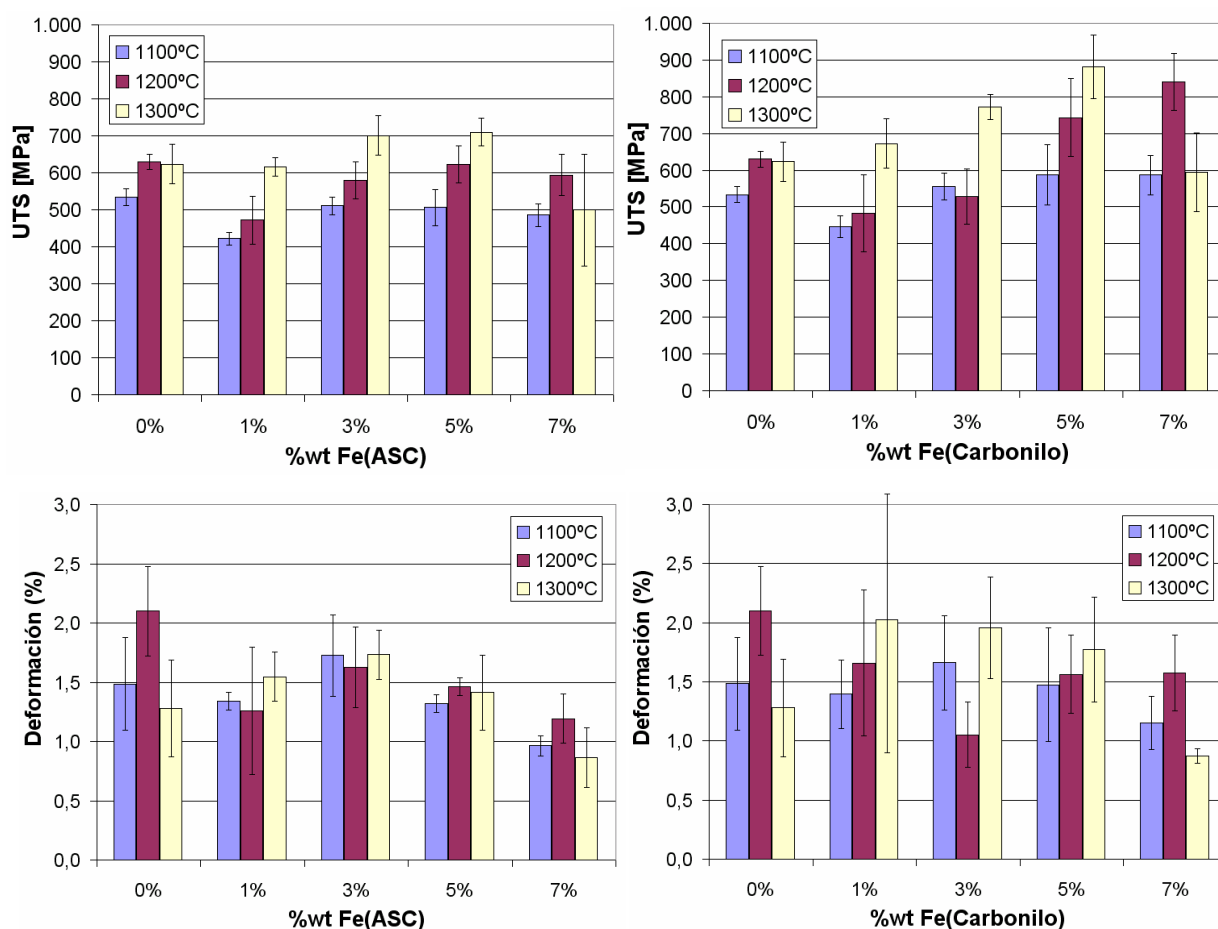
## 7.2 Materiales Ti-xFe

### 7.2.1 Influencia de la temperatura de sinterización

En la Figura 7.7 se muestran los valores de resistencia y deformación para los materiales Ti-xFe. La familia de materiales realizada con Fe carbonilo presenta resistencias superiores a las de la familia realizada con Fe ASC100.29. En general, se observa un aumento de la resistencia con la temperatura de sinterización, excepto para los materiales con un 7% de Fe, donde la tendencia ascendente de la resistencia con la temperatura y con el contenido de Fe, se interrumpe. La temperatura de 1300°C para los materiales con un 7% de Fe, provoca una clara disminución de resistencia con respecto a los materiales sinterizados a 1200°C.

Concretamente, para los materiales realizados con Fe ASC100.29, a las temperaturas de sinterización de 1100°C y 1200°C, la resistencia de las aleaciones disminuye o no mejora la resistencia del material base. A la temperatura de 1300°C se produce un ligero aumento de resistencia en las composiciones con un 3% y 5% de Fe ASC100.29 con respecto al material base. Sin embargo, las adiciones de Fe carbonilo mejoran la resistencia del material base a 1200°C con los mayores contenidos de Fe y a 1300°C excepto para el 7% de Fe.

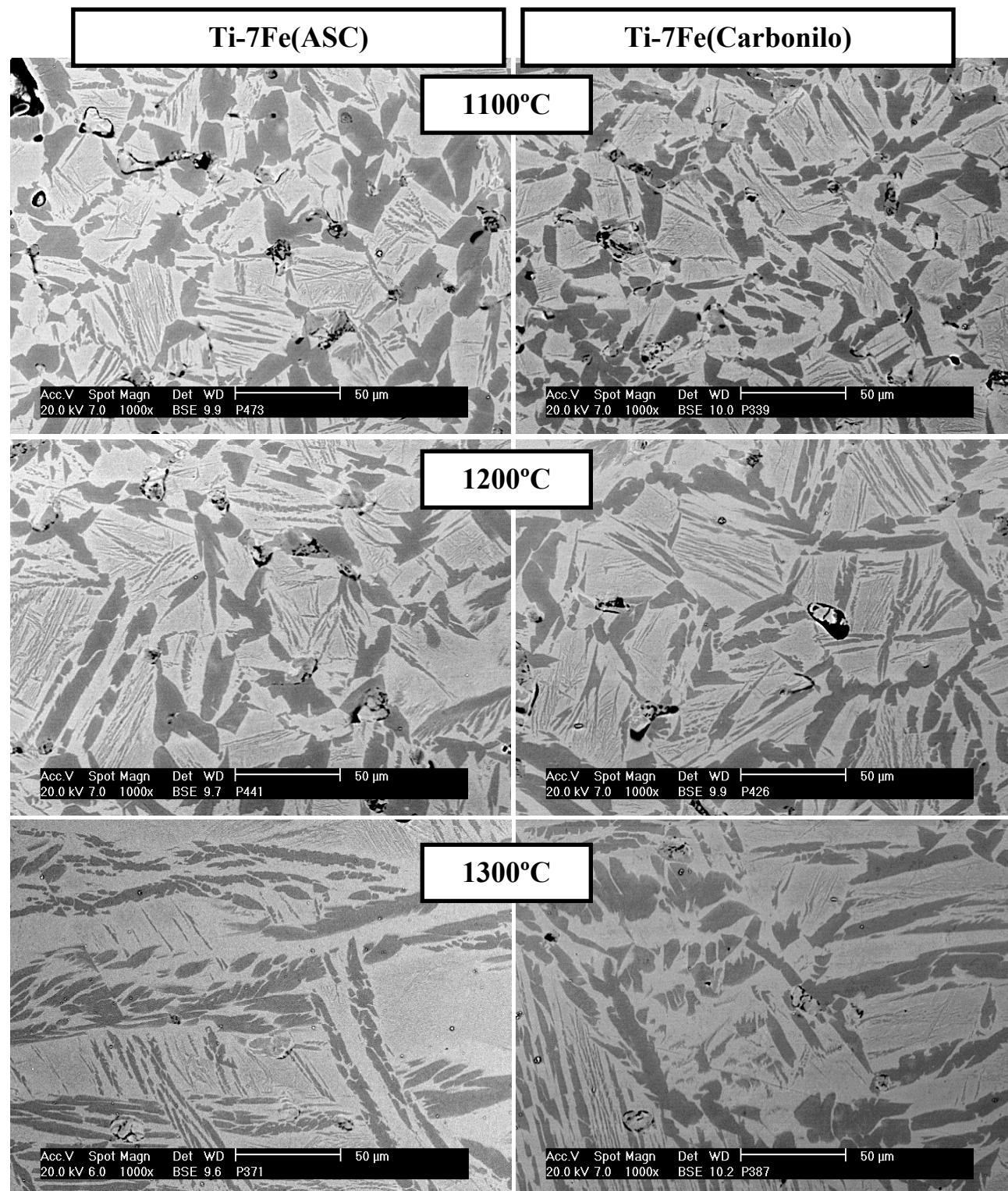
Respecto a la deformación a rotura, la mayoría de los materiales presentan valores entre el 1% y el 2%, no observándose ninguna relación clara con la temperatura de sinterización, con el tamaño de la adición o con el contenido de Fe. La baja deformación del material base Ti-Lote 2, se traslada a las aleaciones fabricadas con dicho lote.



**Figura 7.7: Resistencia máxima y deformación a rotura de los materiales pertenecientes a la familia Ti-xFe**  
**Izquierda: materiales Ti-xFe(ASC). Derecha: materiales Ti-xFe(Carbonilo)**  
 (Condiciones: Ti –lote 2 - doble efecto – 60min)

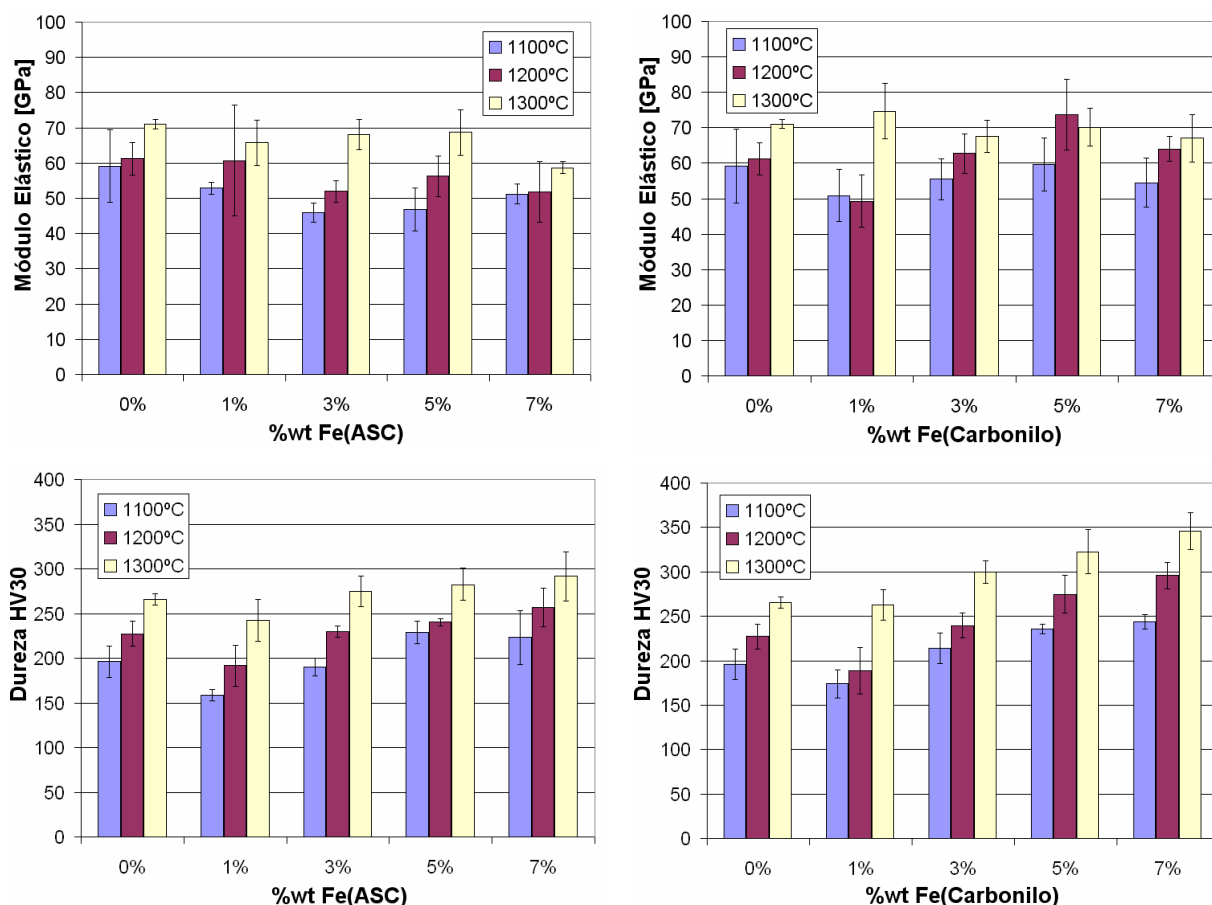


La disminución de resistencia que se produce en los materiales Ti-7Fe sinterizados a 1300°C puede ser debido al crecimiento de tamaño de grano. El aumento del tamaño de grano con la temperatura se ilustra en la Figura 7.8, en la que se muestran microestructuras de los materiales Ti-7Fe sinterizados a 1100°C, 1200°C y 1300°C durante 1h. Para los materiales realizados con ambos tipos de adición, se aprecia el aumento de tamaño de las láminas de  $\alpha$  primaria, así como el aumento de tamaño de las regiones  $\alpha+\beta$ .



**Figura 7.8: Microestructuras de los materiales Ti-7Fe sinterizadas a 1100°C, 1200°C y 1300°C.**  
**Izquierda: materiales Ti-7Fe(ASC). Derecha: materiales Ti-7Fe(Carbonilo)**  
*(Condiciones: Lote 2 – doble efecto, 60min)*

Respecto a los valores de módulo elástico (ver Figura 7.9) se observa una tendencia creciente con la temperatura de sinterización en la mayoría de las condiciones estudiadas. El módulo elástico disminuye con las adiciones de Fe ASC100.29 respecto al material base, posiblemente debido al alto nivel de porosidad residual que presentan los materiales realizados con esta adición. A 1300°C las aleaciones muestran un módulo similar al que presenta el material base sinterizado, en torno a 70GPa.



**Figura 7.9: Módulo elástico y dureza de los materiales pertenecientes a la familia Ti-xFe**  
**Izquierda: materiales Ti-xFe(ASC). Derecha: materiales Ti-xFe(Carbonilo)**  
*(Condiciones: Ti – lote 2 - doble efecto – 60min)*

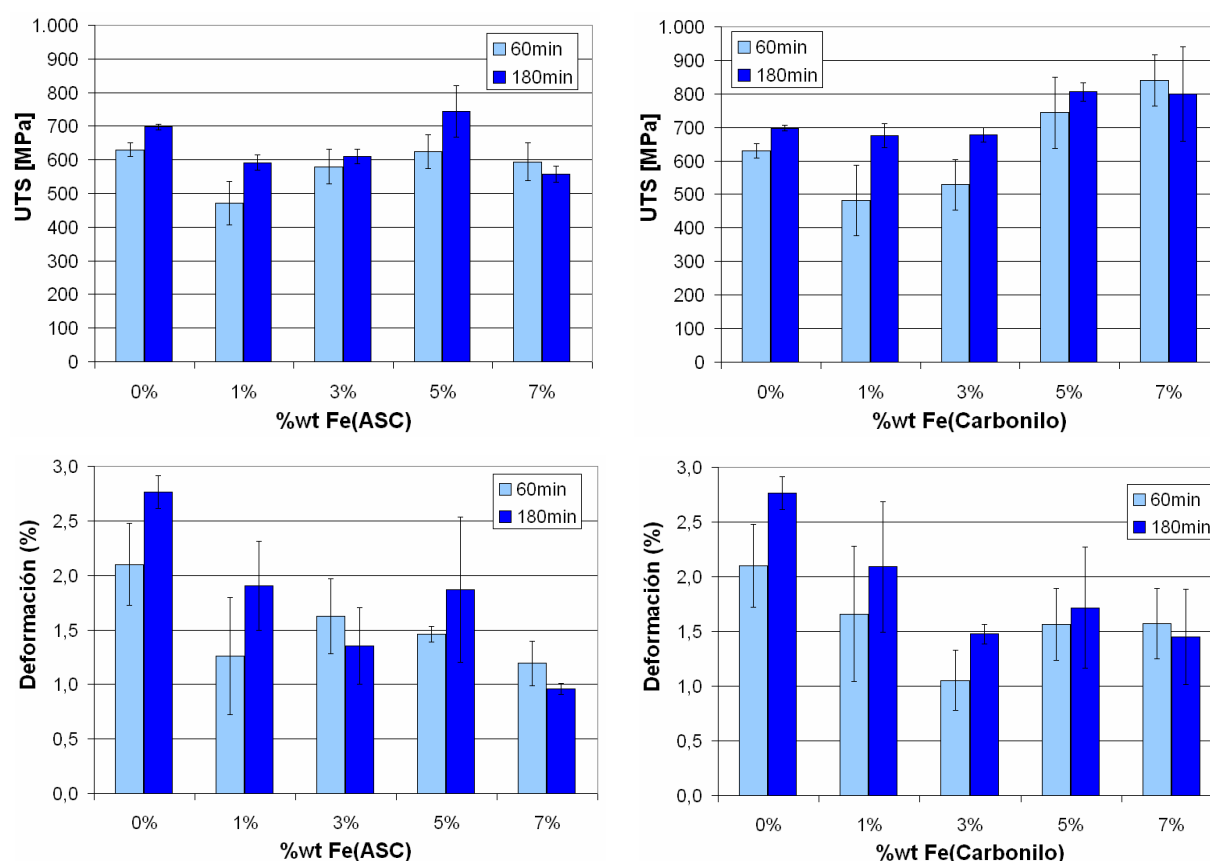
Los valores de dureza mostrados en la Figura 7.9 presentan una clara tendencia ascendente con la temperatura de sinterización. Este hecho también está relacionado el aumento de densidad relativa a medida que aumenta la temperatura de sinterización. Para bajos contenidos de Fe y bajas temperaturas de sinterización, la porosidad introducida por el Fe hace que los valores de dureza sean bajos, mientras que a altos contenidos de Fe, y aumentando la temperatura de sinterización, se observa un claro aumento de la dureza. La interrupción de las tendencias en los valores de resistencia para las aleaciones con un 7% de Fe sinterizadas a 1300°C, no se produce en los valores de dureza. Este hecho se deriva de la fuerte dependencia de la dureza con la densidad relativa, que tiene menos influencia en la resistencia de los materiales. El aumento del tamaño de grano puede no detectarse mediante las medidas de dureza ya que se produce a la vez que disminuye la porosidad de los materiales. Sin embargo, la resistencia puede deteriorarse notablemente con el aumento del tamaño de grano observado a altas temperaturas. El tamaño de las colonias  $\alpha+\beta$  es el parámetro principal que influye en las propiedades mecánicas de las microestructuras bimodales [3], y su tamaño deriva del tamaño de grano de la fase  $\beta$  estable a altas temperaturas. La distancia de deslizamiento está marcada por el tamaño de las regiones

$\alpha+\beta$ , ya que el deslizamiento de planos atómicos puede transferirse fácilmente a través de las interfases entre  $\alpha$  y  $\beta$  de las regiones  $\alpha+\beta$ , que comparten en cada fase dos sistemas de deslizamiento exactamente paralelos, y otros dos que presentan muy poca desalineación de planos cristalográficos ( $10^\circ$ ), por lo que las dislocaciones pueden atravesar las regiones  $\alpha+\beta$  con cierta facilidad.

## 7.2.2 Influencia del tiempo de sinterización

Para estudiar la influencia del tiempo de sinterización en las propiedades mecánicas se han seleccionado los materiales sinterizados a  $1200^\circ\text{C}$ . En la Figura 7.10 se muestran los valores de resistencia y deformación de los materiales Ti-xFe sinterizados durante 60min y 180min. En general, la resistencia aumenta con el tiempo de sinterización, si bien la variación es pequeña en la mayoría de los casos. La excepción se cumple, de nuevo, en los materiales realizados con un 7% de Fe, donde la resistencia de los materiales sinterizados durante 180min es algo menor que la de los sinterizados durante 60min.

Respecto a los valores de deformación, se aprecia un aumento para la mayoría de las composiciones de Fe en los materiales sinterizados durante 180min, siendo los valores de deformación bajos en todos los casos, y presentando una gran variabilidad.

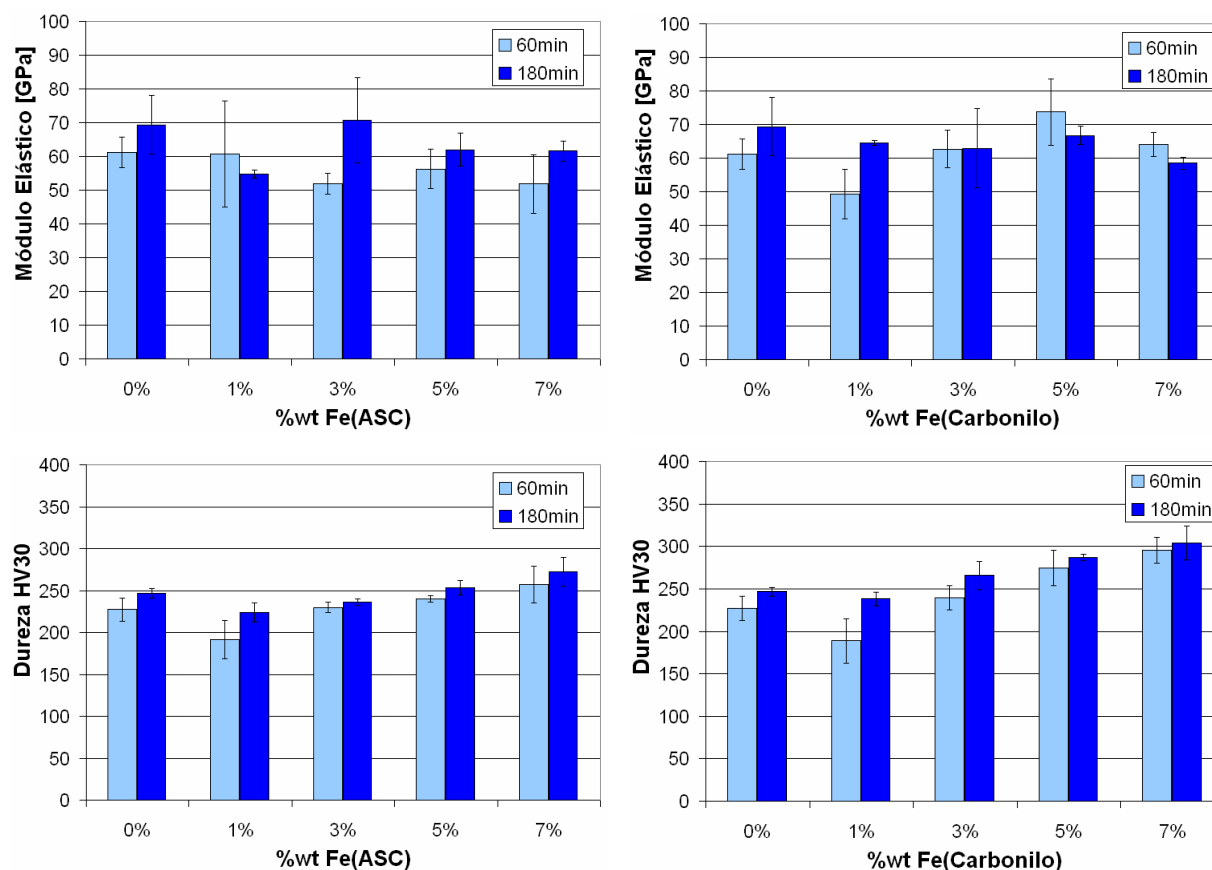


**Figura 7.10: Efecto del tiempo de sinterización en la resistencia máxima y deformación a rotura de los materiales pertenecientes a la familia Ti-xFe**  
**Izquierda: materiales Ti-xFe(ASC). Derecha: materiales Ti-xFe(Carbonilo)**  
 (Condiciones: Ti – lote 2 – doble efecto –  $1200^\circ\text{C}$ )

En la Figura 7.11 se muestra la influencia del tiempo de sinterización en los valores de módulo elástico y dureza de los materiales.

Teniendo en cuenta la alta variabilidad de las medidas, se puede decir que el módulo elástico no experimenta variaciones significativas con el aumento del tiempo de sinterización, posiblemente debido a que el tiempo de sinterización contribuye en poca medida al aumento de densidad de los materiales.

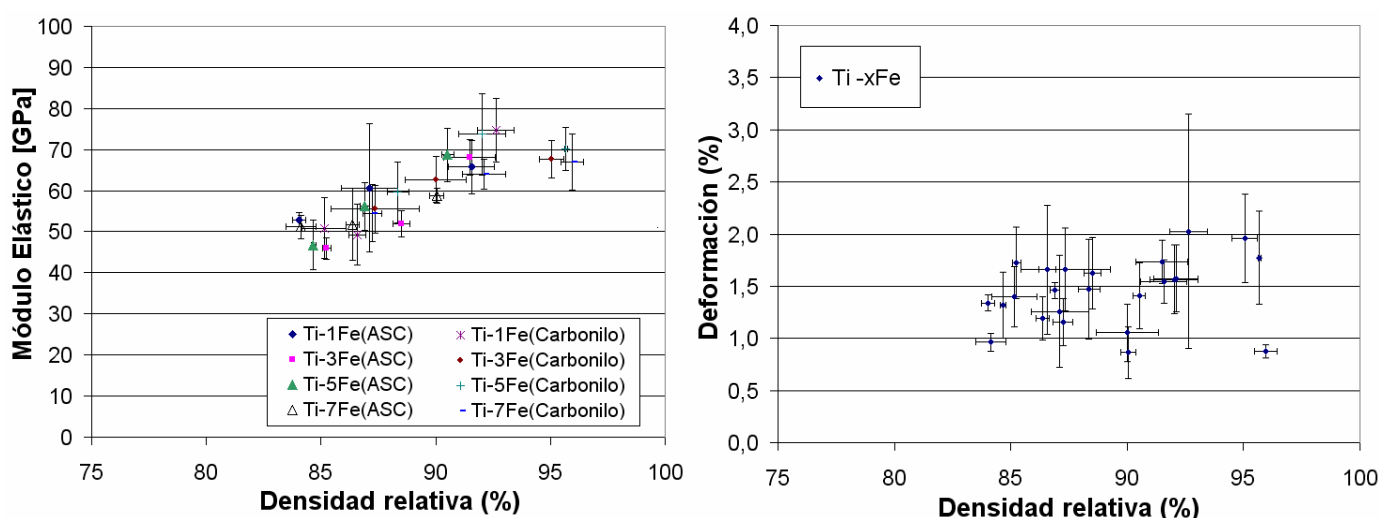
Respecto a la dureza, sí se observa un patrón creciente con el tiempo de sinterización, si bien la variación es muy pequeña en todos los casos.



**Figura 7.11: Efecto del tiempo de sinterización en la resistencia máxima y deformación a rotura de los materiales pertenecientes a la familia Ti-xFe**  
**Izquierda: materiales Ti-xFe(ASC). Derecha: materiales Ti-xFe(Carbonilo)**  
*(Condiciones: Ti –lote 2 - doble efecto –1200°C)*

### 7.2.3 Correlaciones con la densidad relativa

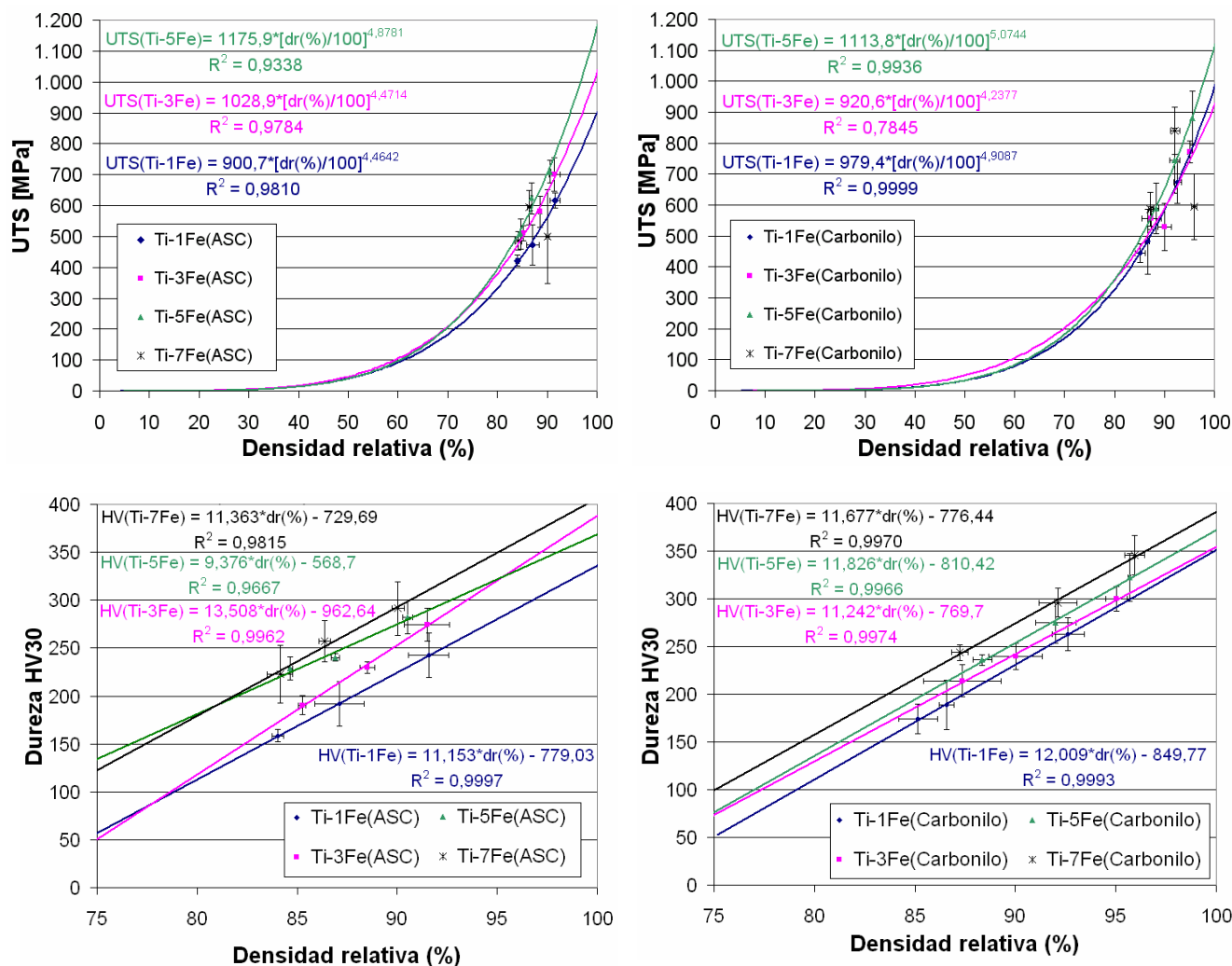
En la mayoría de las composiciones Ti-xFe no se ha encontrado una buena correlación del módulo elástico con la densidad relativa, aunque sí existe dependencia, observándose un aumento del módulo con la misma. Tampoco se han encontrado correlaciones satisfactorias con la deformación a rotura, en este caso debido a la escasa o nula dependencia con la densidad. En la Figura 7.12 se muestran los valores de módulo y deformación medidos en los materiales Ti-xFe. Se necesita un gran número de muestras, distribuidas con valores muy diferentes de densidad, para obtener correlaciones fiables de estas propiedades. La gran dispersión de resultados indica que en estos materiales el módulo y la deformación están influenciados en gran medida por otros factores, quizá con mayor peso, que la densidad relativa.



**Figura 7.12: Correlaciones del módulo elástico y la deformación con la densidad relativa.**  
(Condiciones: Ti – lote 2 - doble efecto – 60min)

Al contrario de lo que ocurre con el módulo y la deformación, sí se han observado buenas correlaciones de la resistencia máxima (UTS) y de la dureza con la densidad relativa de los materiales, que se muestran en la Figura 7.13. Las imágenes de la izquierda muestran las correlaciones de los materiales realizados con Fe ASC100.29, mientras que las imágenes de la derecha muestran los resultados de los materiales realizados con Fe Carbonilo. La resistencia ha mostrado dependencia para algunos materiales, mientras que en otros no se ha encontrado una correlación clara con la densidad relativa. En particular, los materiales con un contenido de Fe del 7%, no han mostrado una correlación clara para ninguno de los tipos de Fe empleados, ya sea Fe ASC100.29 o Fe carbonilo, debido posiblemente a la interrupción de tendencia que se produce para esta composición a altas temperaturas de sinterización. Por tanto, la sinterización a altas temperaturas de las aleaciones con un 7% de Fe, introduce una variabilidad en la resistencia de los materiales que no se explica mediante la densidad relativa, produciéndose una disminución drástica en los valores de resistencia.

La dureza ha mostrado una alta dependencia de la densidad relativa de los materiales, con ajustes lineales que en la mayoría de los casos explican en un 99% su variabilidad.



**Figura 7.13: Correlaciones de la resistencia máxima y la dureza con la densidad relativa y el contenido de Fe**  
**Izquierda: materiales Ti-xFe(ASC). Derecha: materiales Ti-xFe(Carbonilo)**  
 (Condiciones: Ti – lote 2 - doble efecto – 60min)

El análisis de las correlaciones de la dureza con la densidad relativa muestra que todos los materiales presentan una misma tendencia creciente de la dureza con ésta, generalmente con rectas prácticamente paralelas que indican que las aleaciones tienen una misma ‘tasa de endurecimiento con la densidad’ (TEDR). Este valor se muestra independiente del contenido de Fe y del tipo de adición. El valor de la TEDR calculado como la media de los 8 materiales es de  $11 \pm 1$  HV30 por cada 1% de variación de densidad. Los valores TEDR medios calculados para cada tipo de adición se muestran en la Tabla 7.1.

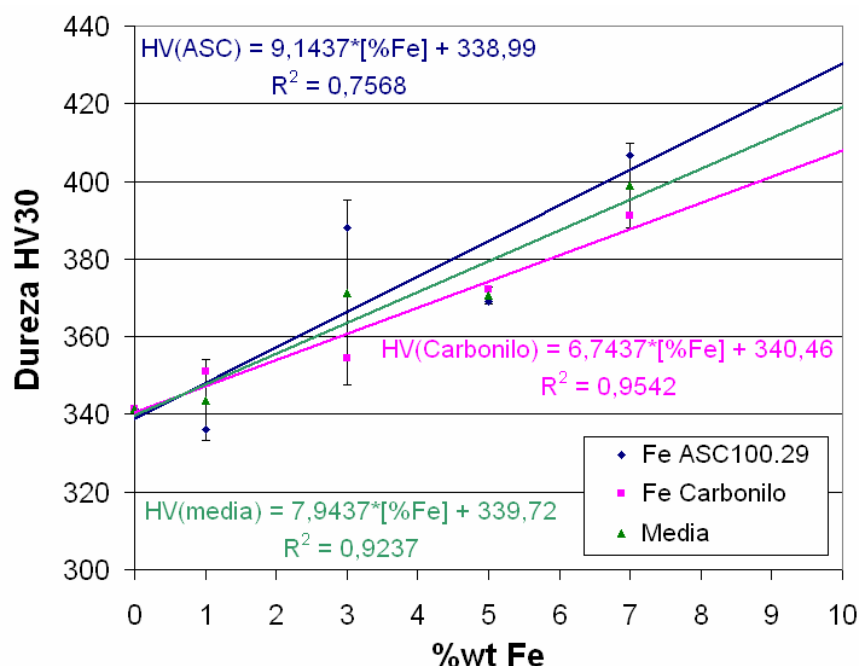
Si se compara este valor ( $11 \pm 1$  HV30/1%) con la TEDR encontrada para el material base Ti - Lote 2 ( $11,4$  HV30/1%), se observa que la introducción de Fe no modifica la influencia de la densidad relativa en la dureza de los materiales. Sin embargo se alcanzan mayores valores al introducir Fe.

**Tabla 7.1: Promedio de las tasas de endurecimiento con la densidad relativa para los materiales Ti-xFe**

Adición	TEDR medio [HV30/1%p]	TEDR medio [HV30/1%p]
Fe ASC100.29	$11 \pm 2$	$11 \pm 1$
Fe Carbonilo	$11,7 \pm 0,3$	



Las correlaciones de dureza de la Figura 7.13 también muestran que el contenido de Fe influye notablemente en la dureza de los materiales, aumentando con su contenido, e independientemente del grado de porosidad. Tomando los valores de dureza de los materiales, y extrapolando las curvas para materiales con un 100% de densidad, en la Figura 7.14 se muestran las expresiones que relacionan los valores de dureza con el contenido de Fe.



**Figura 7.14: Estimación de la variación de la dureza con el contenido de Fe para materiales con densidad relativa del 100%**  
(Condiciones: Ti –lote 2 - doble efecto –60min)

En la figura anterior se observa que las rectas ajustadas para los materiales realizados con adiciones de Fe ASC100.29 y Fe carbonilo, presentan una cierta divergencia debido al error experimental y al efecto de la extrapolación. Para bajos contenidos de Fe, los valores de dureza que se alcanzan con ambos tipos de adición son muy similares, mientras que con contenidos del 7% de Fe, la diferencia calculada por los modelos es menor del 4%. Para tener una mejor estimación de la variación de dureza con el contenido de Fe, se ha calculado la tendencia media empleando los datos para ambos tipos de adición. En este caso, la estimación de la ‘tasa de endurecimiento con el contenido de Fe’ (TECF) es de  $8 \pm 2$  HV30 por cada 1%Fe. En la Tabla 7.2 se muestran los valores de TECF calculados con ambos tipos de adición, y la TECF media.

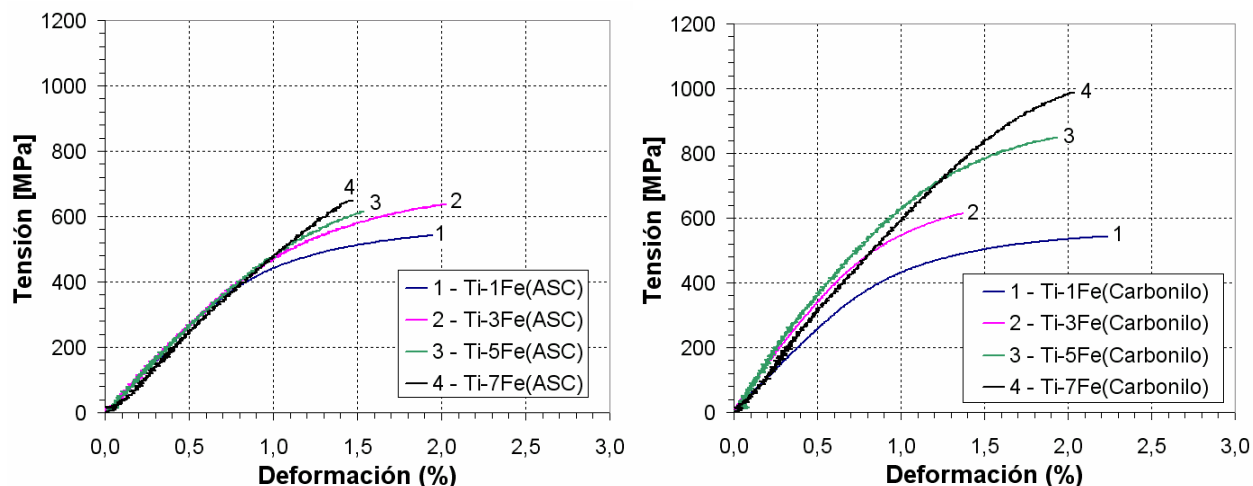
**Tabla 7.2: Promedio de las tasas de endurecimiento con el contenido de Fe para los materiales Ti-xFe**

	Adición	TECF [HV30/1%]	TECF medio [HV30/1%]
<b>Ti-xFe</b>	<b>ASC100.29</b>	9,1	8±2
	<b>Fe Carbonilo</b>	6,7	

Comparando los valores de TEDR y de TECF de los materiales se puede afirmar que se obtiene un mayor incremento de los valores de dureza mediante la variación de densidad que a través del incremento del contenido de Fe.

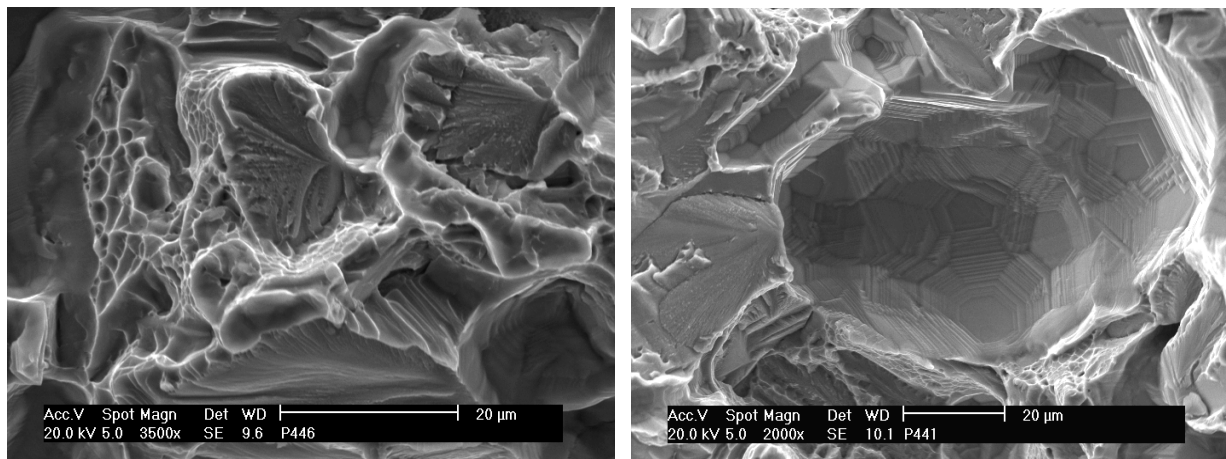
### 7.2.4 Análisis de la fractura

Las curvas tensión-deformación de los materiales que mejores propiedades han presentado en cada familia se muestran en la Figura 7.15, donde se observa un mejor comportamiento a tracción de los materiales realizados con adiciones de Fe carbonilo, que presentan una mayor resistencia y deformación, así como un mayor módulo elástico.



**Figura 7.15: Selección de curvas tensión-deformación de los materiales Ti-xFe.**  
**Izquierda: materiales Ti-xFe(ASC). Derecha: materiales Ti-xFe(Carbonilo)**  
*(Condiciones: Lote 2 – doble efecto, 1200°C-60min)*

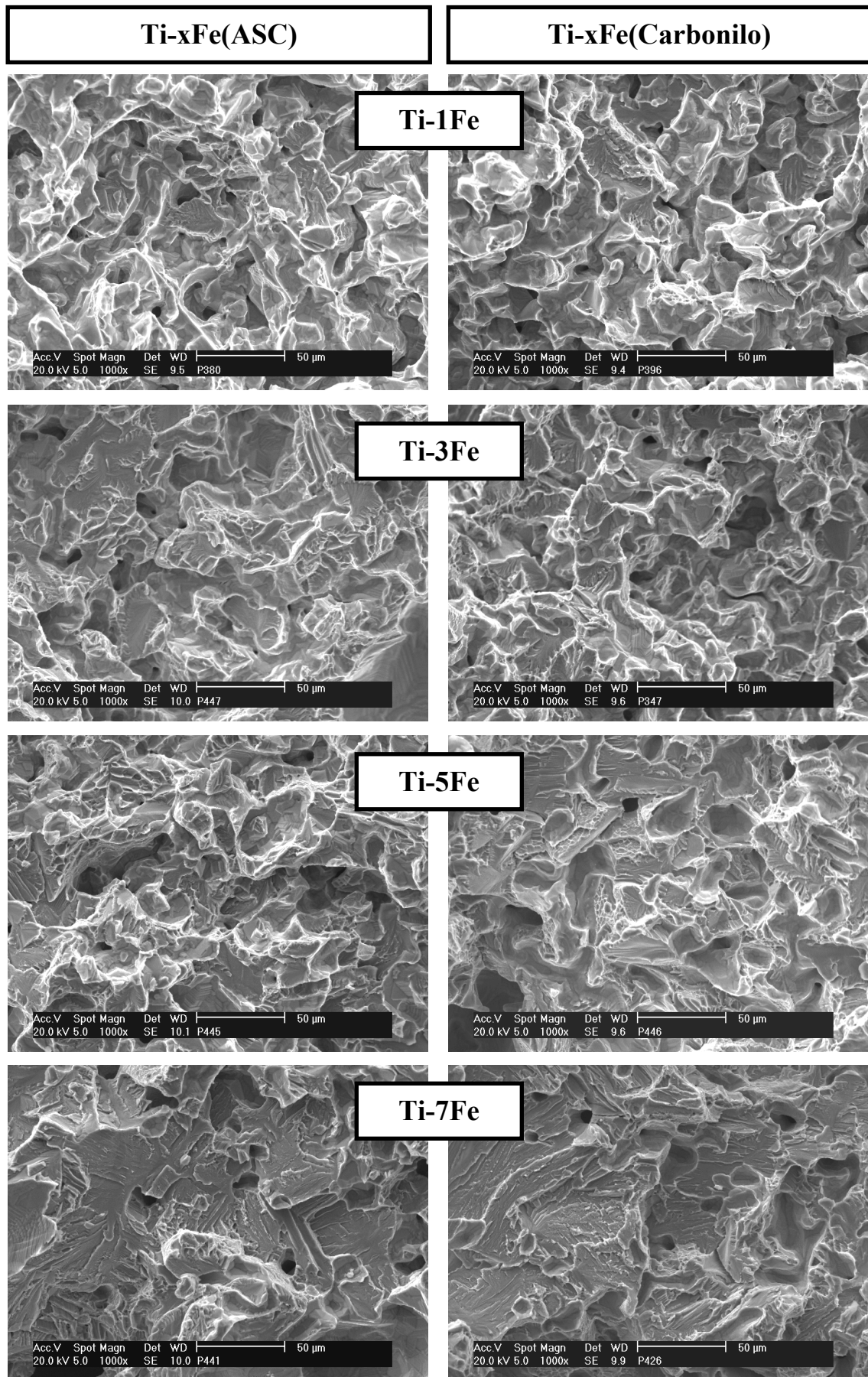
Los materiales Ti-xFe presentan, en general, fracturas en las que se distingue un modo dúctil, con la presencia de microvacíos, y un modo frágil, apreciándose zonas de clivaje. En la Figura 7.18 izquierda se muestra el detalle de una zona mixta con formación de microvacíos y regiones de clivaje. En la imagen derecha se muestra la formación de bandas de deslizamiento en la superficie de un poro.



**Figura 7.16: Detalles de las fracturas de los materiales Ti-xFe sinterizados a 1200°C.**  
**Izquierda: Planos de clivaje y formación de microvacíos en un material Ti-5Fe(Carbonilo).**  
**Derecha: Bandas de deslizamiento en un material Ti-7Fe(ASC)**  
*(Condiciones: Lote 2 – doble efecto, 1200°C-60min)*

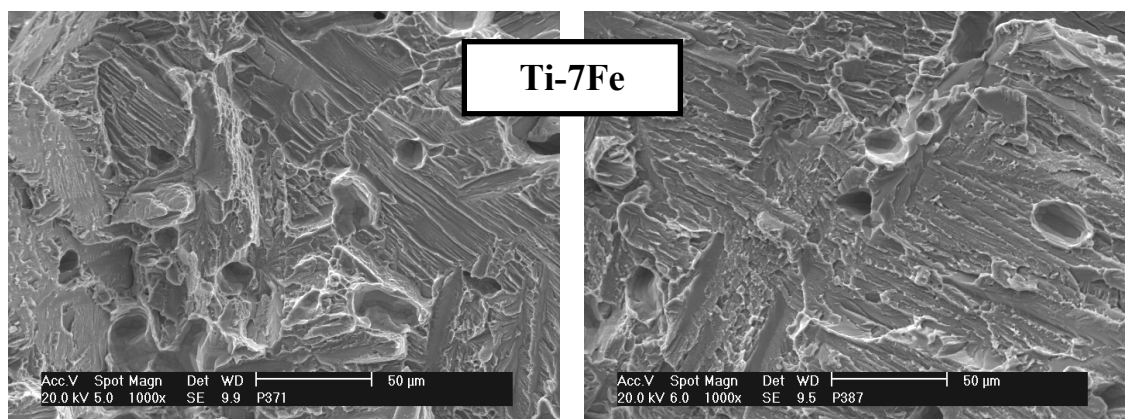
La evolución de las superficies de fractura con el contenido de Fe en los materiales Ti-xFe sinterizados a 1200°C durante 1h se muestran en la Figura 7.17. Para ambos tipos de adición se observan fracturas de tipo transgranular, con una disminución de las zonas dúctiles a medida que aumenta el contenido de Fe. Los materiales con un 7% de Fe presentan predominantemente zonas de clivaje.





**Figura 7.17: Imágenes de las fracturas de los materiales Ti-xFe.**  
**Izquierda: materiales Ti-xFe(ASC). Derecha: materiales Ti-xFe(Carbonilo)**  
*(Condiciones: Lote 2 – doble efecto, 1200°C-60min)*

La Figura 7.18 muestra las superficies de fractura de los materiales Ti-7Fe sinterizados a mayor temperatura (1300°C), donde se observa que las zonas de clivaje de estos materiales son más amplias que en los realizados a 1200°C (ver Figura 7.17). Este hecho es coherente con que los materiales Ti-7Fe sinterizados a 1300°C presenten una disminución de los valores de resistencia y deformación con respecto a los sinterizados a 1200°C (ver Figura 7.7). La causa de este comportamiento es probablemente el crecimiento observado del tamaño de grano, que se manifiesta con el aumento de tamaño de las zonas frágiles.



**Figura 7.18: Imágenes de las fracturas de los materiales Ti-7Fe sinterizados a 1300°C.**  
**Izquierda: materiales Ti-7Fe(ASC). Derecha: materiales Ti-7Fe(Carbonilo)**  
*(Condiciones: Lote 2 – doble efecto, 1300°C-60min)*

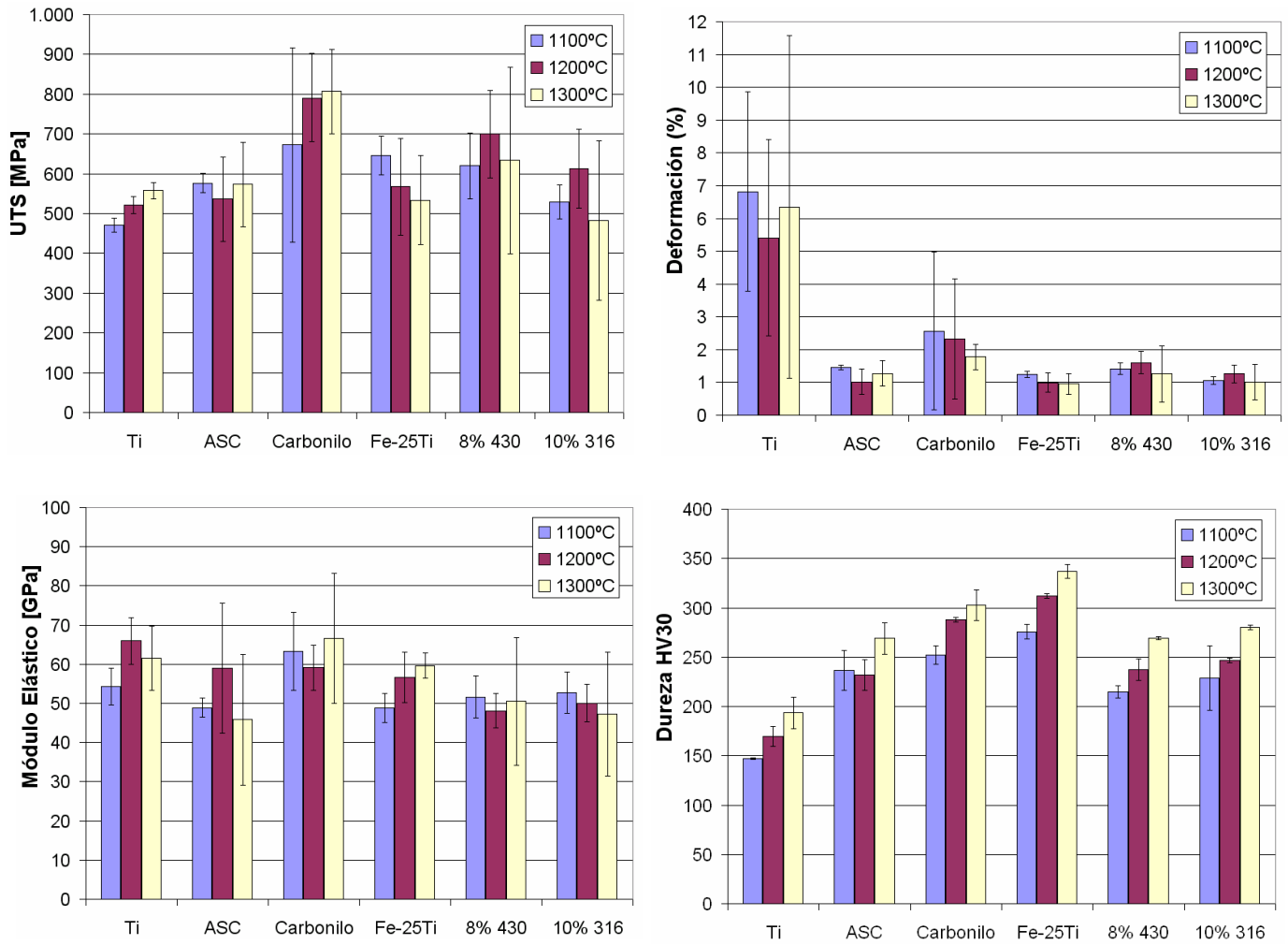
### 7.3 Materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe

#### 7.3.1 Influencia de la temperatura de sinterización

En la Figura 7.19 se muestran los valores de resistencia y deformación de la familia Ti-7Fe, fabricada con el polvo base Ti-Lote 1, y con los distintos tipos de adición de Fe. Respecto a la temperatura, no se aprecian cambios significativos en la resistencia de los materiales debido a la alta variabilidad de los resultados. La mayor resistencia se alcanza en los materiales realizados mediante adición de Fe carbonilo, seguidos por los realizados con adición de acero 430. Los demás materiales alcanzan resistencias similares a las del material base, mientras que presentan deformaciones muy inferiores.

En el caso de la deformación a rotura todas las aleaciones presentan una deformación muy baja, en torno al 1%, aunque algo superior para los materiales realizados con Fe carbonilo (2%). Sólo se aprecian diferencias importantes en el material de Ti base, con deformaciones medias en torno al 6%

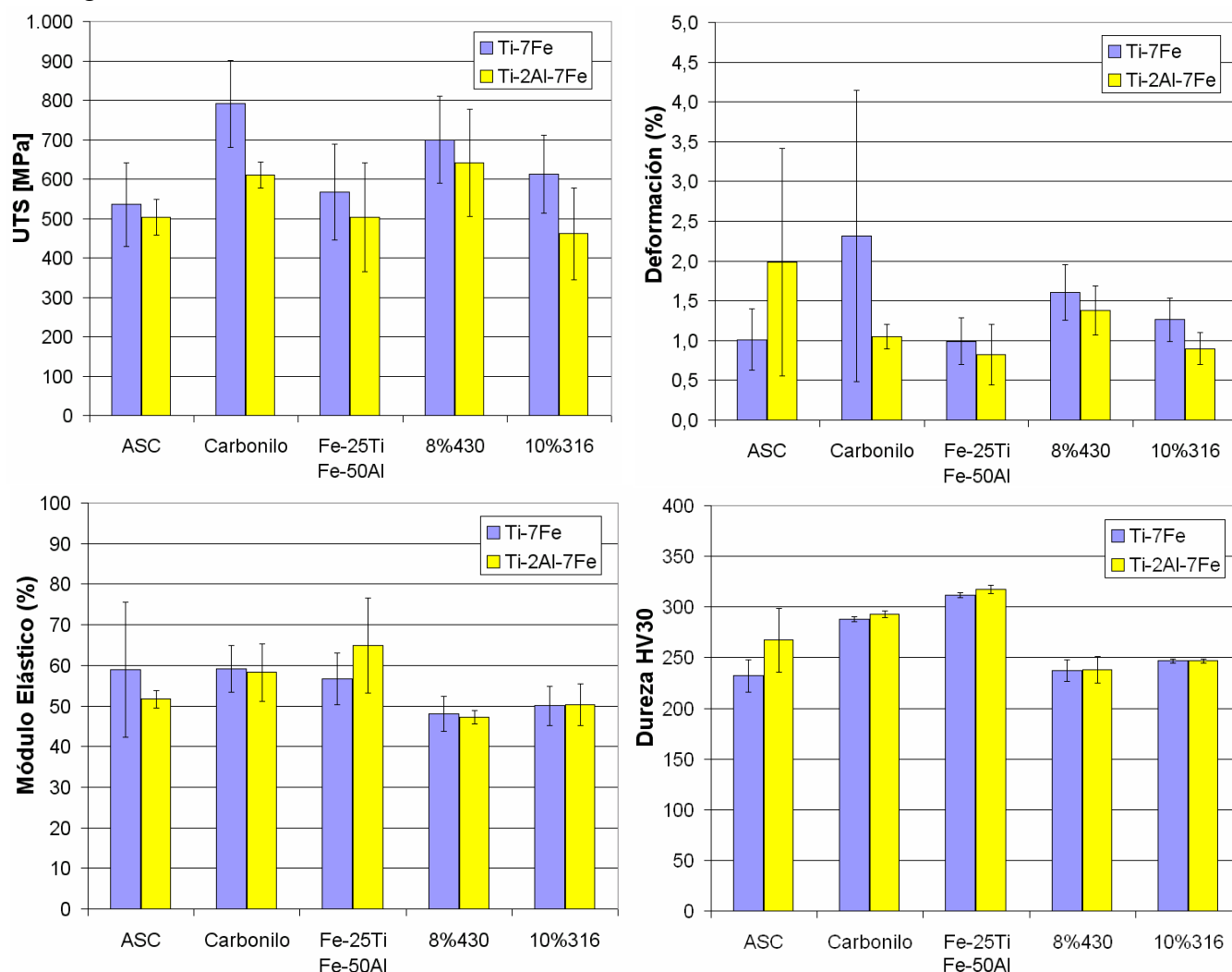
Respecto a los valores de módulo elástico, no se observa tampoco una dependencia clara con la temperatura de sinterización. Los valores para el material base Ti, y para los materiales realizados con adición de Fe carbonilo, son similares, mientras que los valores para los materiales realizados con adiciones de 430 y 316 son inferiores y también muy similares entre sí. Existe una tendencia clara para los valores de dureza, siempre creciente con la temperatura de sinterización. Todos los materiales presentan valores de dureza más elevados que el material base, alcanzándose el máximo en los materiales realizados con adición de Fe-25Ti, debido a la alta densidad y a la introducción de impurezas de la ferroaleación (Al, O, N). En el siguiente apartado se mostrará la baja influencia que tiene el Al en la dureza de los materiales, por lo que se puede decir que los mayores valores de dureza obtenidos en los materiales realizados con Fe-25Ti respecto a los materiales realizados con Fe carbonilo, se deben fundamentalmente a las impurezas de O y N.



**Figura 7.19: Resistencia máxima, deformación a rotura, módulo elástico y dureza para la familia de materiales Ti-7Fe**  
(Condiciones: Ti-lote 1 - simple efecto -60min)

### 7.3.2 Influencia de las adiciones de Al

En la Figura 7.20 se comparan las propiedades mecánicas de las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe realizadas con el polvo base Ti-Lote 1, compactadas en prensa de simple efecto y sinterizadas a 1200°C durante 60min. Los valores de resistencia y deformación de los materiales, en general, disminuyen apreciablemente con la introducción de Al, mientras que el módulo elástico y la dureza se mantienen prácticamente inalterados. Por tanto, aunque las adiciones de Al no producen un endurecimiento aparente de los materiales, por el contrario, sí producen la fragilización de los mismos.



**Figura 7.20: Influencia de las adiciones de Al en la resistencia, deformación, módulo elástico y dureza.**  
(Condiciones: Lote 1 – Simple efecto – 1200°C – 60min)

Como se ha visto en el capítulo 6, las adiciones de Al producen la disminución de densidad relativa de los materiales sinterizados. Por tanto, el primer factor que podría disminuir la resistencia es el mayor contenido de porosidad residual de los materiales Ti-2Al-7Fe. Además, como se ha visto, la dureza de los materiales se mantiene inalterada a pesar de la menor densidad relativa de los mismos, lo que indica que se ha producido un endurecimiento de la aleación que compensa la pérdida de dureza por la mayor porosidad. Según el mecanismo de distribución de los elementos de aleación [3], el Al se sitúa preferentemente en la fase  $\alpha$  primaria, lo que puede contribuir a la fragilización de los materiales, traduciéndose en la pérdida de ductilidad y disminución de resistencia respecto a los materiales Ti-7Fe, tal como se muestra en la Figura 7.20.

### 7.3.3 Correlaciones con la densidad relativa

No se han encontrado expresiones que relacionen satisfactoriamente los valores de resistencia y deformación con la densidad relativa para las familias de materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe (ver Figura 7.21). Las diferencias microestructurales y composicionales de las familias dificultan la correlación de las variables. Sí se aprecian regiones predominantes de las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe donde, para una misma densidad, las adiciones de Al disminuyen la resistencia y la deformación de los materiales.

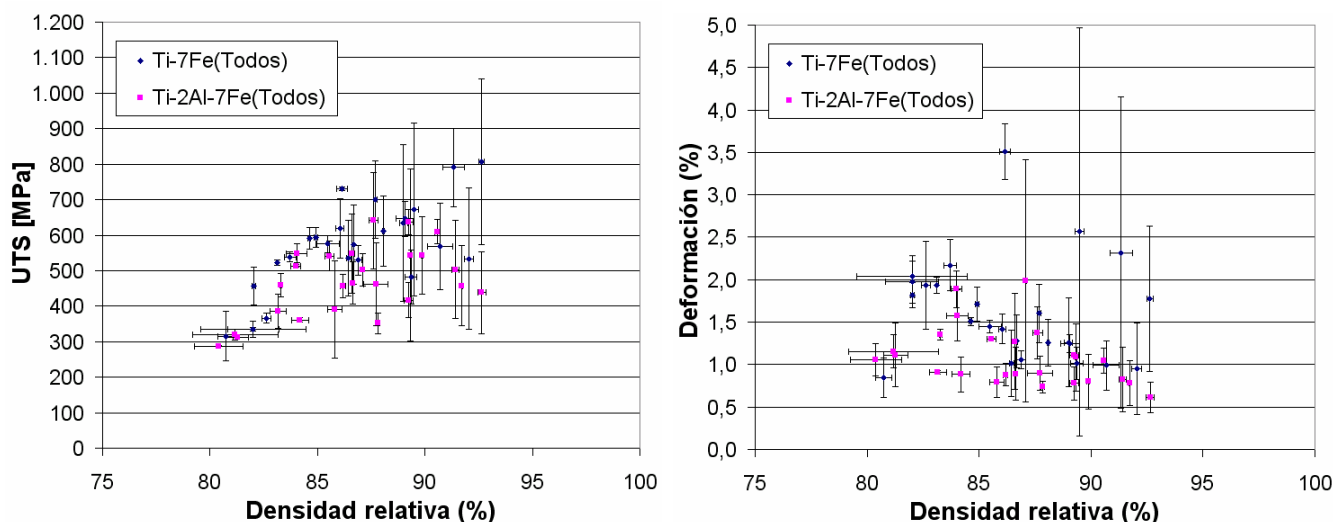


Figura 7.21: Correlaciones de la resistencia, y la deformación, con la densidad relativa de las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe. (Condiciones: Lote 1 – Simple efecto– 60min)

En la Figura 7.22 se muestra la correlación del módulo con la densidad relativa para las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe. En ambos casos el módulo se ha ajustado mediante una tendencia potencial, obteniendo los mejores ajustes con los datos desagrupados. Como se observa en la figura, las curvas no se ajustan bien para los materiales con densidades altas, por lo que la estimación de 90GPa para materiales con una densidad del 100%, no parece realista. Probablemente, el módulo sea mayor que 90 GPa para los materiales completamente densos.

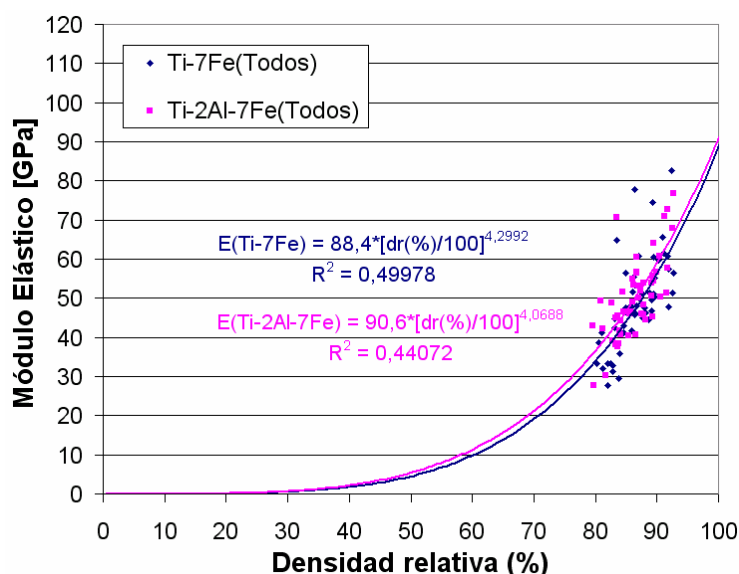
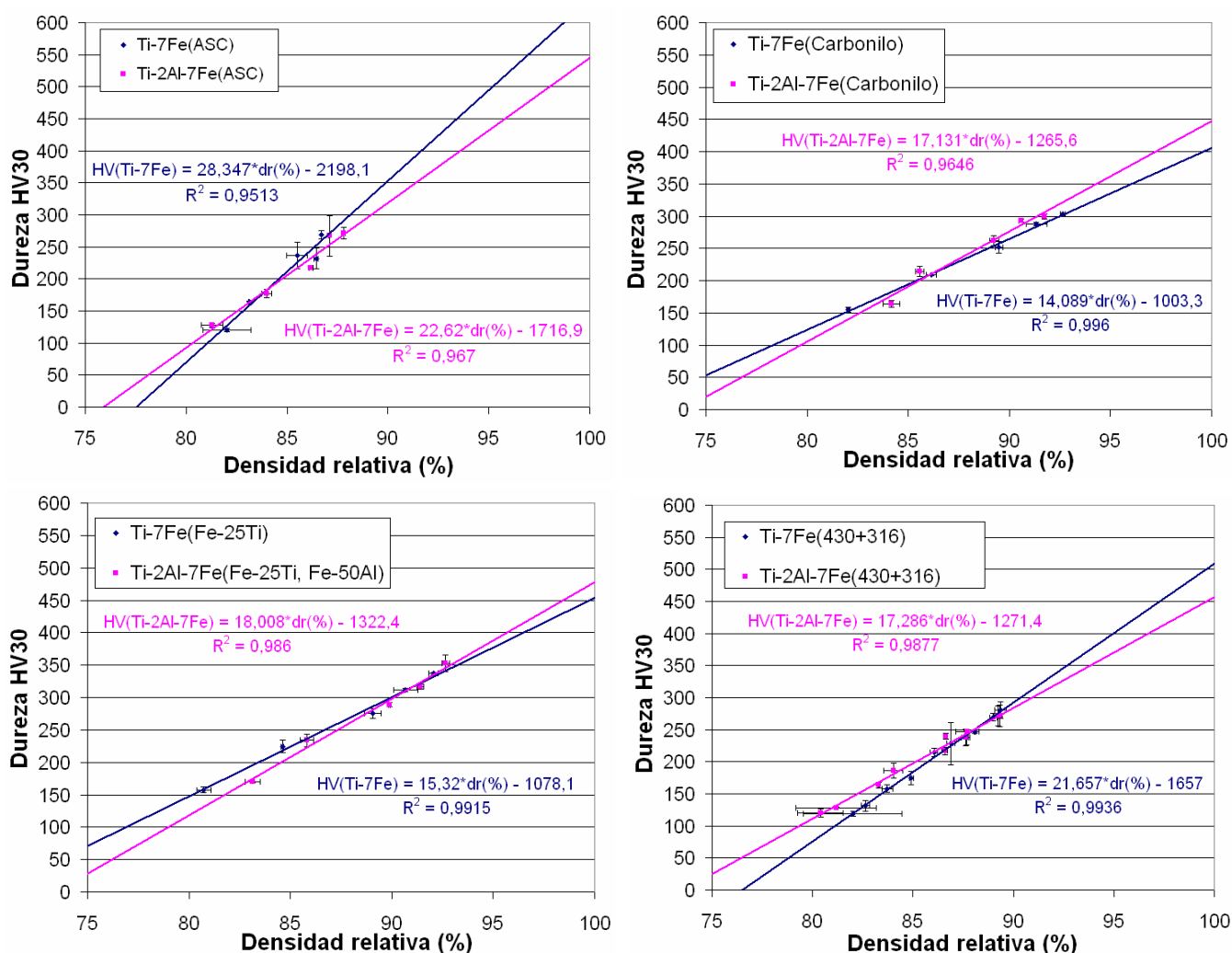


Figura 7.22: Correlaciones del módulo elástico con la densidad relativa de las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe. (Condiciones: Lote 1 – Simple efecto– 60min)

La variación de los valores de dureza con la densidad relativa es diferente dependiendo del tipo de adición empleada. En la Figura 7.23 se muestran las correlaciones de los valores de dureza y densidad relativa para los materiales realizados con las distintas adiciones. Las rectas correspondientes a los materiales realizados con adiciones de partículas grandes (Fe ASC100.29 y aceros 430, 316) tienen una pendiente más elevada que las correspondientes a materiales realizadas con partículas finas (Fe carbonilo, Fe-25Ti). Las adiciones de Al modifican la pendiente de las curvas con el mismo criterio. Para los materiales realizados con adiciones de Fe ASC100.20, y aceros 430 y 316, el tamaño de poro introducido por las adiciones de Al es menor que el de las adiciones de Fe, por lo que la pendiente de la curva disminuye. Para los materiales realizados con adiciones de Fe carbonilo y Fe-25Ti, las adiciones de Al producen una porosidad con un tamaño de poro mayor, por lo que la pendiente de las rectas aumenta. Por tanto, la estimación de la dureza parece depender del tamaño de poro del material. El efecto del tamaño de poro encontrado en la dureza es, no obstante, contrario al que describe la bibliografía [4].



**Figura 7.23: Correlaciones de la dureza con la densidad relativa de las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe.**  
(Condiciones: Lote 1 – Simple efecto– 60min)

Las tasas de endurecimiento con la densidad relativa se presentan en la Tabla 7.3. Se han calculado los valores de TEDR medios para las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe realizadas con el mismo tipo de adición de Fe, confirmando lo descrito anteriormente.

Tabla 7.3: Comparación de los valores de TEDR calculados para los materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe

Adición	Aleación	TEDR [HV30/1%]	TEDR media [HV30/1%]
Fe ASC100.29	Ti-7Fe	28	26±4
	Ti-2Al-7Fe	23	
Fe Carbonilo	Ti-7Fe	14	16±2
	Ti-2Al-7Fe	17	
Fe-25Ti	Ti-7Fe	15	17±2
	Ti-2Al-7Fe	18	
8%430 10%316	Ti-7Fe	22	20±4
	Ti-2Al-7Fe	17	

### 7.3.4 Análisis del contenido de O y N

En la Figura 7.24 se muestran los contenidos de O y N de los materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe sinterizados a 1200°C durante 1h. En la misma figura también se muestran los contenidos de O y N de las mezclas de polvos iniciales. En todos los casos se observa un aumento del contenido de O y N de los materiales sinterizados respecto al contenido de los polvos iniciales, lo que indica una incorporación de intersticiales durante el proceso de sinterización. Los incrementos de O y N medios que presentan los materiales tras la sinterización se muestran en la Tabla 7.4. La variación de N medida en los materiales realizados con Fe-25Ti es excesivamente elevada, y puede no ser correcta, por lo que no se ha considerado en el cálculo de las medias.

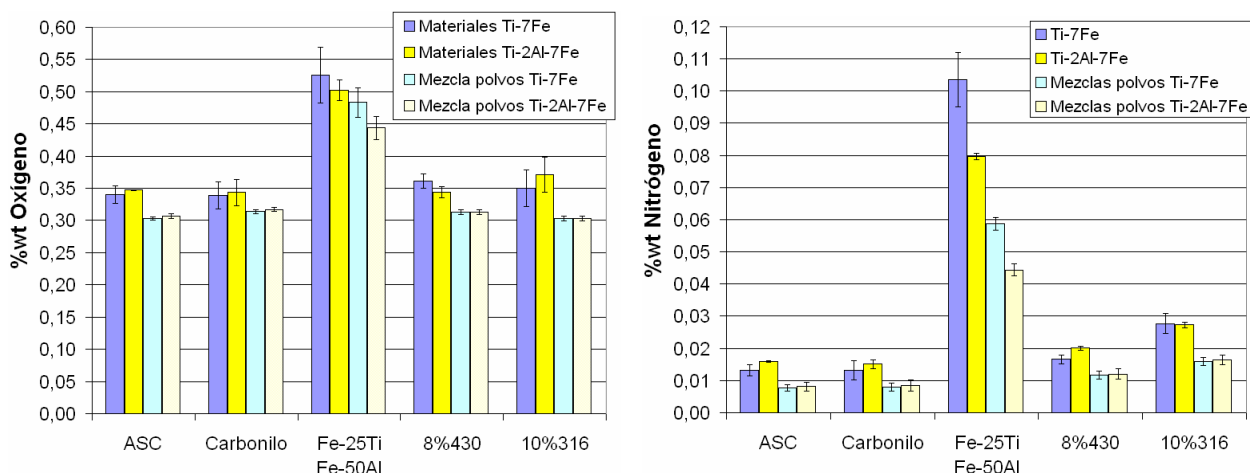


Figura 7.24: Comparación de los contenidos de O y N de los materiales sinterizados de las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe con los contenidos en las mezclas de polvo.  
(Condiciones: Lote 1 – Simple efecto, 1200°C- 60min)

Tabla 7.4: Incrementos medios de O y N de los materiales tras la sinterización

	Incremento de %O	Incremento de %N <sup>(*)</sup>
Ti-7Fe	0,04±0,01	0,007±0,003
Ti-2Al-7Fe	0,04±0,02	0,008±0,002
Media	0,04±0,01	0,008±0,003

(\*) Para el cálculo del incremento de N no se ha incluido las muestras con adición de Fe-25Ti, consideradas atípicas



Respecto a los materiales sinterizados, el contenido de oxígeno es muy similar en todos, excepto para los realizados con adiciones de Fe-25Ti, que presentan un valor muy superior al de los materiales fabricados a partir de las demás adiciones. El contenido de N es similar en los materiales realizados con Fe ASC100.29 y Fe carbonilo, y algo mayor en los materiales realizados con aceros 430 y 316, con una influencia clara del contenido de N del polvo base. Los materiales realizados con la ferroaleación Fe-25Ti presentan el mayor contenido de N, un orden de magnitud por encima de los materiales realizados con las demás adiciones, debido al alto contenido de N de la ferroaleación.

La adición de Al metálico no produce una modificación significativa del contenido de O y N de los materiales. Los materiales Ti-2Al-7Fe realizados con adición de Fe-50Al tienen menor contenido de intersticiales que los Ti-7Fe debido a que en los primeros se emplea una mayor proporción de Fe-25Ti, que es la fuente principal de impurezas en los materiales realizados con ferroaleaciones.

Con los datos presentados, se puede confirmar que las propiedades mecánicas obtenidas en los materiales dependen de su contenido de O y N, especialmente en los materiales realizados con Fe-25Ti. En el caso de los materiales realizados con aceros 430 y 316, el N puede tener influencia en las propiedades mecánicas, con respecto a los materiales realizados con Fe ASC100.29 y Fe carbonilo.

### 7.3.5 Análisis de la fractura

Las curvas tensión-deformación de los materiales que reúnen las mejores propiedades mecánicas en las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe se muestran en la Figura 7.25. El comportamiento de todos los materiales es muy similar, y se observa que la introducción de Al disminuye y limita la ductilidad de los materiales, lo que se aprecia claramente en los materiales realizados con adición de Fe carbonilo.

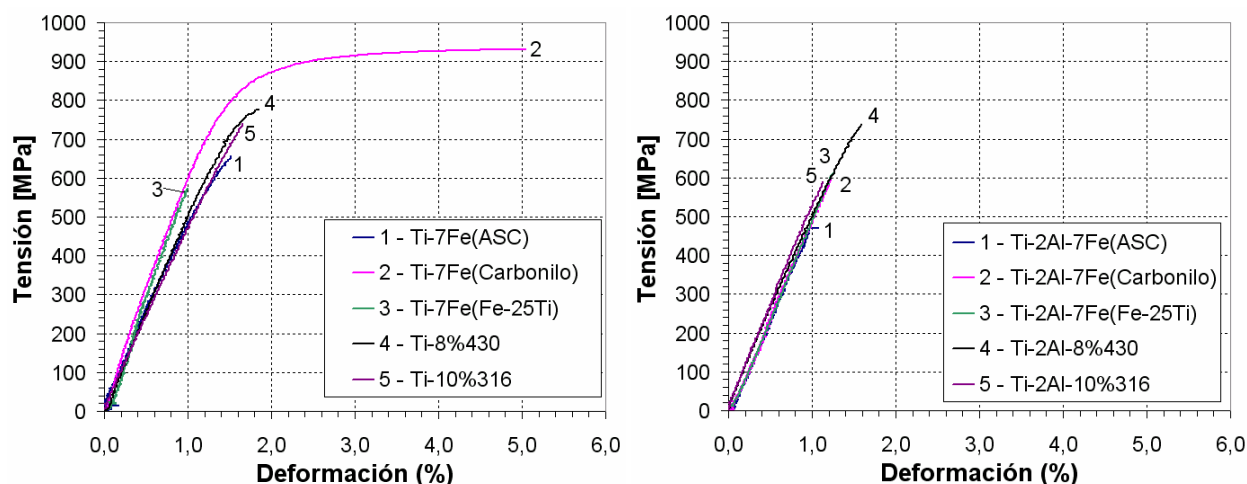


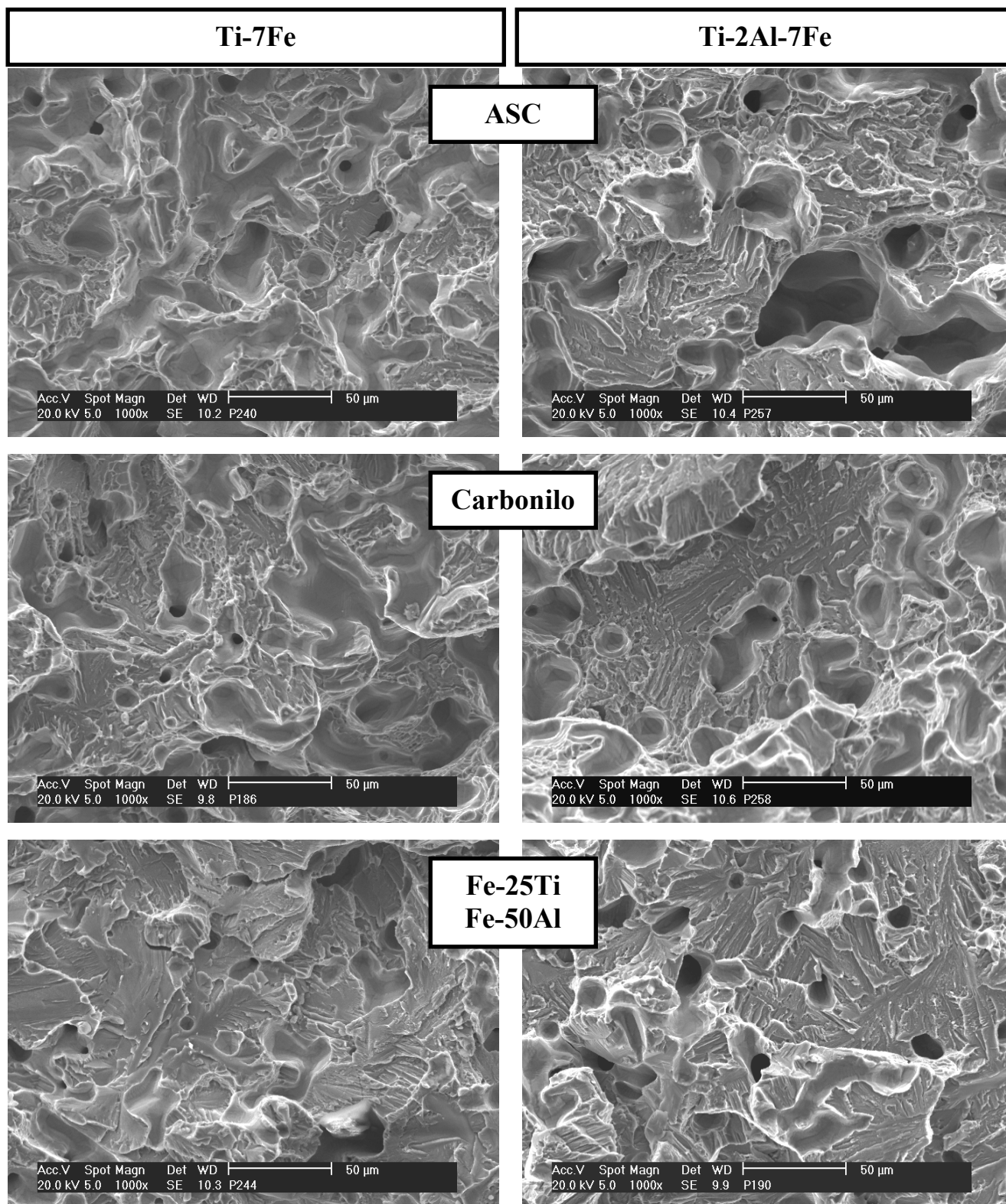
Figura 7.25: Selección de curvas tensión-deformación de las familias Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe.

Izquierda: materiales Ti-7Fe. Derecha: materiales Ti-2Al-7Fe

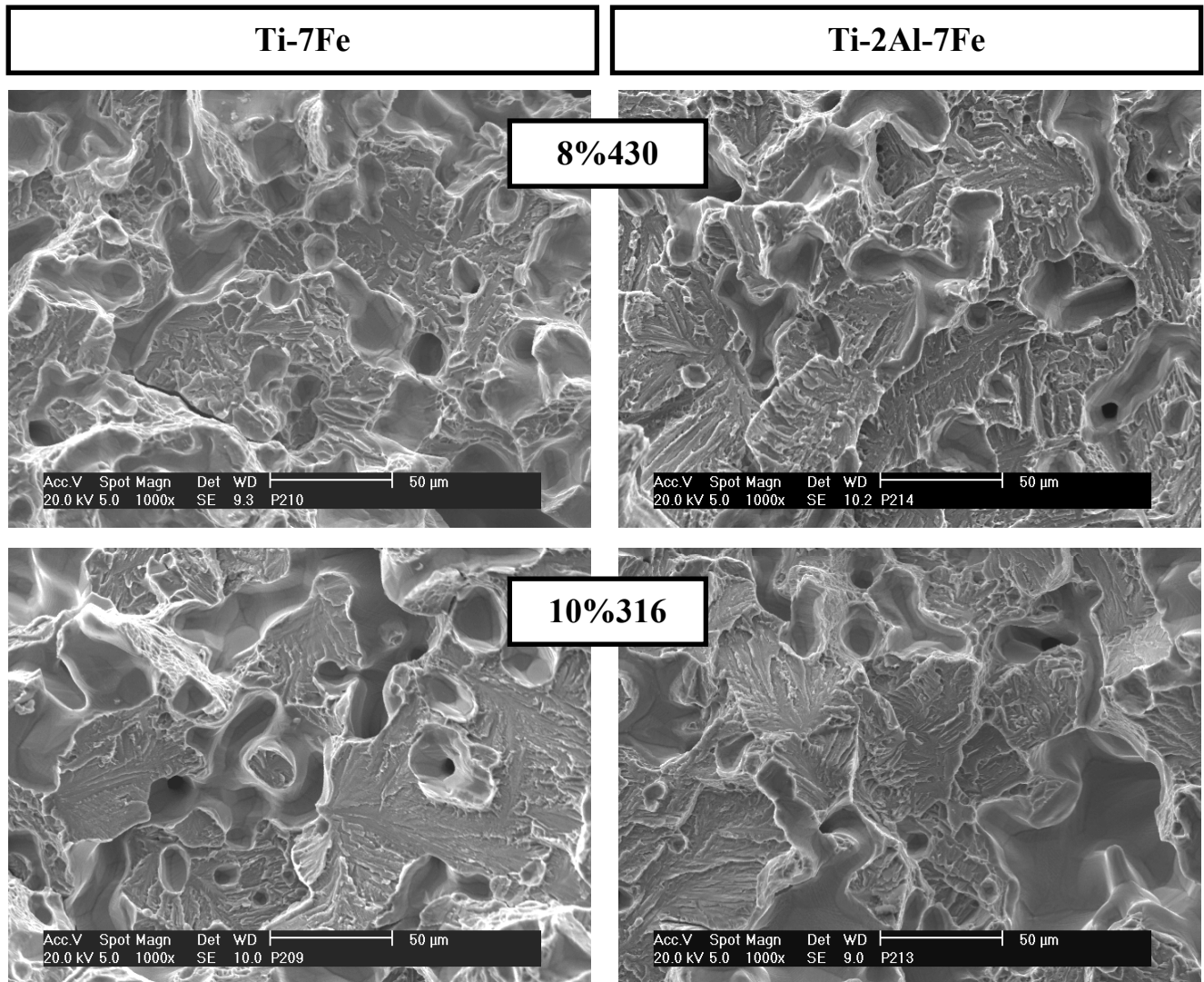
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto, 1200°C-60min)

La Figura 7.26 y la Figura 7.27 muestran las superficies de rotura de los materiales sinterizados a 1200°C durante 1 hora. En todos los casos predominan regiones de fractura de tipo frágil, junto con regiones dúctiles de diferente tamaño. Se observa además que la introducción de Al provoca un aumento del tamaño de las regiones frágiles. En los materiales fabricados con Fe-25Ti la presencia de zonas dúctiles es menor, presentando zonas amplias de clivaje.





**Figura 7.26: Imágenes de las fracturas de los materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe**  
**Izquierda: materiales Ti-7Fe. Derecha: materiales Ti-2Al-7Fe.**  
*(Condiciones: Lote 1 – simple efecto, 1200°C-60min)*



**Figura 7.27: Imágenes de las fracturas de los materiales Ti-7Fe y Ti-2Al-7Fe**  
**Izquierda: materiales Ti-7Fe. Derecha: materiales Ti-2Al-7Fe.**  
(Condiciones: Lote 1 – simple efecto, 1200°C-60min)

## 7.4 Comparación de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de Ti son muy dependientes del procesado, de los tratamientos térmicos y de otras características del material, como el contenido de intersticiales o el grado de porosidad. La comparación de los resultados con los datos de la bibliografía no es sencilla ya que, a menudo, los autores no especifican todas las condiciones empleadas y que influyen determinantemente en las propiedades mecánicas del material. Por tanto, la comparación de los materiales en este apartado se hace a modo orientativo, y con la finalidad de evaluar el diseño de las aleaciones propuestas en este estudio, comparando las propiedades alcanzadas e identificando los factores que las determinan.

En la Tabla 7.5 se muestran las propiedades mecánicas medias obtenidas en los materiales fabricados con los polvos de Ti base lotes 1 y 2, junto con el contenido máximo de impurezas, y las propiedades mínimas de resistencia y deformación de las variedades ASTM del Ti puro comercial. Atendiendo al contenido de O y N de los materiales de Ti base sinterizados, los materiales del lote 1 reúnen las especificaciones ASTM Ti-Grade 4, mientras que los materiales del lote 2 presentan un contenido de N superior a los contemplados por las variedades de Ti puro comercial. La resistencia de los materiales obtenidos es algo superior a la marcada por las especificaciones ASTM para el Ti Grade-4, mientras que la ductilidad de los materiales obtenidos es muy inferior debido a la porosidad residual propia de los materiales pulvimetalúrgicos.

**Tabla 7.5: Propiedades de los materiales base de Ti realizados en este estudio y especificaciones ASTM del Ti puro comercial [1, 5]**

		Propiedades mecánicas		Contenido máximo de impurezas (%wt)				
		Resistencia [MPa]	Deformación (%)	O	N	C	H	Fe
<b>Material obtenidos Ti</b>	<b>Lote 1</b>	560	6	0,35	0,02	-	-	-
	<b>Lote 2</b>	620	2	0,37	0,2	-	-	-
<b>Especificaciones ASTM CP Ti</b>	<b>Grade 1</b>	240	30	0,18	0,03	0,10	0,015	0,20
	<b>Grade 2</b>	340	28	0,25	0,03	0,10	0,015	0,30
	<b>Grade 3</b>	450	25	0,35	0,05	0,10	0,015	0,30
	<b>Grade 4</b>	550	20	0,40	0,05	0,10	0,015	0,50

En la Tabla 7.6 se muestran las propiedades mecánicas obtenidas en las familias de materiales estudiadas en este trabajo. Se han seleccionado los materiales en las condiciones de procesado en las que presentan una resistencia media más elevada. Las diferencias de propiedades entre materiales de la misma composición y diferente familia se deben al polvo base, como se ha explicado a lo largo del capítulo. En todos los casos, las propiedades mecánicas se han medido a temperatura ambiente, tras la sinterización, y sin ningún tratamiento térmico ni mecánico posterior. En la Tabla 7.7 se muestran las condiciones de procesado de los materiales seleccionados en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6: Selección de las mejores propiedades mecánicas medias obtenidas en las familias estudiadas

	Familia	Material	Resistencia [MPa]	Deformación a rotura (%)	Dureza HV30	Densidad relativa (%)
<b>1</b>	<b>Ti HDH</b>	Ti – lote 1	560	<b>6.3</b>	194	90.5
		Ti – lote 2	620	2.0	244	92.7
<b>2</b>	<b>Ti-xFe (ASC100.29)</b>	Ti – 1Fe	615	1.5	243	91.6
		Ti – 3Fe	701	1.7	275	91.5
		Ti – 5Fe	709	1.4	282	90.5
		Ti – 7Fe	594	1.2	257	86.4
<b>3</b>	<b>Ti-xFe (Carbonilo)</b>	Ti – 1Fe	672	2.0	263	92.6
		Ti – 3Fe	771	2.0	300	95.1
		Ti – 5Fe	<b>881</b>	1.8	322	<b>95.7</b>
		Ti – 7Fe	<b>840</b>	1.6	296	92.1
<b>4</b>	<b>Ti-7Fe</b>	ASC100.29	573	1.3	268	87.2
		Carbonilo	<b>807</b>	1.8	302	92.6
		Fe-25Ti	646	1.3	276	89.1
		8%430	<b>700</b>	1.6	238	87.7
		10%316	612	1.2	247	88.0
<b>5</b>	<b>Ti-2Al-7Fe</b>	ASC100.29	502	2.0	267	87.1
		Carbonilo	636	1.1	261	89.2
		Fe-25Ti, Fe-50Al	542	0.8	289	89.9
		8%430	640	1.4	238	87.6
		10%316	465	0.9	240	86.6

Tabla 7.7: Condiciones de procesamiento de los materiales mostrados en la Tabla 7.6.

	Familia	Material	Lote de polvo base	Temperatura de sinterización [°C]
1	Ti HDH	Ti – lote 1	Lote 1	1300
		Ti – lote 2	Lote 2	1200
2	Ti-xFe (ASC100.29)	Ti – 1Fe	Lote 2	1300
		Ti – 3Fe		1300
		Ti – 5Fe		1300
		Ti – 7Fe		1200
3	Ti-xFe (Carbonilo)	Ti – 1Fe	Lote 2	1300
		Ti – 3Fe		1300
		Ti – 5Fe		1300
		Ti – 7Fe		1200
4	Ti-7Fe	ASC100.29	Lote 1	1100
		Carbonilo		1300
		Fe-25Ti		1100
		8%430		1200
		10%316		1200
5	Ti-2Al-7Fe	ASC100.29	Lote 1	1200
		Carbonilo		1200
		Fe-25Ti, Fe-50Al		1200
		8%430		1200
		10%316		1200

Las resistencias obtenidas por los materiales realizados con Fe carbonilo se encuentran entre 800 y 900 MPa. Los materiales realizados con adiciones de acero 430 alcanzan resistencias en torno a 700 MPa, a pesar de que las condiciones de procesamiento no han sido las óptimas en este material debido al gran tamaño de partícula de la adición. La introducción de Fe por medio de acero 430 en polvo fino, puede ser una vía prometedora para alcanzar excelentes propiedades mecánicas en el material.

Los valores de resistencia alcanzados en los materiales realizados en este estudio son muy similares a los de las aleaciones de Ti obtenidas por forja en estado de recocido. El estado microestructural más parecido al que se obtiene en los materiales sinterizados es el recocido, ya que las velocidades de enfriamiento de los materiales sinterizados han sido relativamente lentas. En la Tabla 7.8 se muestran las propiedades de la aleación Ti-6Al-4V como referencia, junto con algunas aleaciones de Ti de bajo coste descritas en la bibliografía [1, 6, 7]. Los valores de resistencia para los materiales recocidos se encuentran entre 800 y 1000 MPa, con deformaciones del 8 al 20%. En todos los casos, la deformación de los materiales obtenidos en este estudio es muy inferior a la de los materiales procesados por moldeo o forja, lo que es habitual en materiales obtenidos por técnicas pulvimetalúrgicas convencionales.

**Tabla 7.8: Propiedades mecánicas de la aleación Ti-6Al-4V y de algunas aleaciones de bajo coste**

Aleación	Estado *	Resistencia [MPa]	Deformación (%)	Referencia
Ti-6Al-4V	Recocido	900	14	[1]
	STM	1172	10	
Ti-5Al-2.5Fe (Tikrutan LT35)	Recocido	780	8	[6]
	STM	955	14	
Ti-1.5Al-5.5Fe-6.8Mo (TIMETAL LCB)	ST	1020	13	[7]
	STM	1296	6	
Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si (TIMETAL-62S)	Recocido	895	10	[6]
	STM	1055	-	
Ti-6.4Al-1.2Fe (RMI Low-cost alloy)	Recocido	965	20	[6]

\* STM= solubilización+temple+ maduración, ST=solubilización+temple

Aunque es claro que la baja ductilidad de los materiales realizados en este estudio se debe a la alta porosidad residual de los mismos; sin embargo, debe evaluarse si el alto contenido de Fe es un factor que contribuye a la disminución drástica de la ductilidad. En la Tabla 7.9 se muestran las propiedades mecánicas obtenidas en la bibliografía para algunos materiales con altos contenidos de Fe, fabricados por forja o moldeo. Para contenidos de un 8% de Fe, algunos materiales muestran deformaciones del 10%, y del 16% en materiales con un 4% de Fe. Por tanto, se descarta que la baja ductilidad obtenida en los materiales sea consecuencia del alto contenido de Fe.

**Tabla 7.9: Propiedades mecánicas de aleaciones de Ti con contenidos de Fe, obtenidas por moldeo o forja**

Aleación	Estado *	Resistencia [MPa]	Deformación (%)	Referencia
Ti-8Fe-8Ta	Laminado+STM	1066	10	[8]
Ti-8Fe-8Ta-4Zr		1051	10	
Ti-10Fe-10Ta-4Zr		1092	6	
Ti-4Fe-0.5Si	Moldeo+HIP	799	14	[9]
Ti-4Fe-1Si		831	16	
Ti-4Fe-2Si		862	7	
Ti-2.6Fe-6.0Cr	Temple	1150	RA=30-40%	[10]
Ti-6Fe-3.3Cr		1100		
Ti-4.3Fe-7.1Cr		1000	RA=40-50%	

\* STM= solubilización+temple+ maduración, HIP=Hot isostatic pressing, RA= reducción de área

Las propiedades mecánicas de los materiales desarrollados en este estudio se pueden comparar con las de aleaciones pulvimetalúrgicas de Ti encontradas en la literatura (ver Tabla 7.10). Según los datos obtenidos en la bibliografía, la ductilidad de las aleaciones decrece rápidamente con la disminución de la densidad relativa, por lo que, los bajos valores de deformación obtenidos en este estudio, tienen una vinculación clara con la baja densidad relativa alcanzada. En todos los casos, los materiales obtenidos en este estudio, presentan densidades relativas por debajo del 96%, por lo que la ductilidad de los mismos se ve gravemente afectada. Según los datos de la bibliografía, la resistencia no es tan dependiente de la densidad, si bien es ligeramente más alta en los materiales más densos. Por tanto, en los materiales desarrollados no se esperan grandes aumentos de resistencia con densidades por encima del 95%. No obstante, una mayor densidad

relativa podría reducir la desviación típica de la resistencia, y elevar ligeramente la media de los mismos.

Según los datos bibliográficos mostrados en la Tabla 7.10, los materiales con un 6% de Fe pueden alcanzar resistencias de 950 MPa, con una deformación del 5% tras la sinterización. Por tanto, es factible que la optimización de las condiciones de procesado de los materiales desarrollados proporcionen propiedades mecánicas mejoradas con respecto a las obtenidas en el presente estudio.

Respecto a la adición de Al, las aleaciones revisadas en la literatura no presentan disminución de ductilidad, por lo que la simple introducción de Al puede que no sea la causa de la fragilización de los materiales desarrollados. La aleación Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo tiene un contenido de Mo equivalente del 9%, y un contenido de Al equivalente del 4.5%, manteniendo una deformación del 20%. Las aleaciones Ti-2Al-7Fe desarrolladas en este trabajo tienen un contenido de Mo equivalente del 17%, lo que estabiliza en mayor proporción la fase  $\beta$  del Ti, por lo que la fase  $\alpha$  solubiliza una mayor cantidad de Al, lo que puede provocar el endurecimiento excesivo de la fase  $\alpha$ , con la consiguiente pérdida de ductilidad.

**Tabla 7.10: Propiedades mecánicas de aleaciones obtenidas por vía pulvimetalúrgica**

Aleación	Tratamiento térmico*	Resistencia [MPa]	Deformación (%)	Densidad	Referencia
Ti-6Al-4V	Sinterizado	840	3.7 (SPG)**	96.5	[11]
		870	14.5 (HDH)**	97.0	
		923	6.3 (SPG)*	99.1	
	HIP	945	17 (HDH)*	100	[12]
		966	13	100	
	Sinterizado	926	19	99.6	[13]
		954	12	97.7	
Ti-2Fe	Sinterizado	773	10	-	[14]
	Temple	1027	1,3	-	
	STM	942	16	-	
Ti-4Fe	Sinterizado	870	10	-	
	STM	1102	15	-	
Ti-6Fe	Sinterizado	950	5	-	
	Temple	1400	1,7	-	
	STM	1130	7	-	
Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo	Sinterizado	998	20	99.6	[13]
		1000	14	98.5	
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	HIP	1059	15	100	[15]
	STM+HIP	1109	15	100	
Ti-2Mo-0.8TiO <sub>2</sub>	Sinterizado	870	13	-	[16]
Ti-2Al-2Mo		800	13	-	

\* STM= solubilización+temple+maduración

HIP= hot isostatic pressing

\*\* (SPG) = polvo base tipo esponja

(HDH) = polvo base tipo HDH

## 7.5 Sumario

- Se ha observado una gran influencia del lote de polvo en las propiedades mecánicas de los materiales de Ti sinterizados. El alto contenido de N del lote 2 determina la mayor resistencia y dureza de los materiales, a la vez que limita la capacidad de deformación de los mismos.
- En la mayoría de las familias se han encontrado correlaciones satisfactorias de la densidad relativa de los materiales con la resistencia, módulo y dureza de los mismos. Por el contrario, no se ha encontrado relación entre la densidad relativa y la deformación a rotura de los materiales.
- Los materiales realizados con adiciones de Fe carbonilo son los que mejores valores de resistencia han alcanzado, comparables a los de la aleación Ti-6Al-4V procesada por forja.
- Las adiciones de Fe Carbonilo por encima del 3% mejoran la resistencia y dureza con respecto al material base. Las adiciones de Fe ASC100.29 no producen mejora de propiedades con respecto a la resistencia y dureza del material base.
- La adición de Fe-25Ti no es adecuada debido al alto contenido de impurezas, que provocan una alta contaminación de los materiales sinterizados, afectando negativamente en sus propiedades mecánicas.
- Las adiciones de Al, en general, disminuyen tanto la resistencia de los materiales como su capacidad de deformación, debido al aumento de porosidad y al endurecimiento de la fase  $\alpha$  primaria. Las adiciones de Al, aparentemente, no alteran la dureza de los materiales.
- El aumento del tiempo de sinterización hasta 180 minutos en los materiales sinterizados a 1200°C no proporciona mejoras significativas en las propiedades mecánicas.
- Para los materiales Ti-xFe, se ha encontrado una tasa de endurecimiento con la densidad relativa (TEDR) de  $11 \pm 1$  HV30 por cada incremento del 1% de densidad. Esta tasa es similar a la encontrada para el material de Ti base lote 2, con una TEDR de 11,4 HV30 por cada 1% de densidad. Por tanto, la introducción de Fe no parece modificar la TEDR del material base.
- La tasa de endurecimiento con el contenido de Fe (TECF) en los materiales Ti-xFe se ha estimado en  $8 \pm 2$  HV30 por cada incremento del 1% de contenido en Fe.



## 7.6 Referencias

- [1] Guide to engineered materials (GEM2002), Advanced materials & processes, 2001, vol.159, pp.29-184.
- [2] I.-H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi, S. Hanada, Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering, *Scripta Materialia*, 2003, vol.49, pp.1197-1202.
- [3] G. Lütjering, J. C. Williams, *Titanium. Engineering Materials and Processes*, Berlin-Heidelberg: Springer, 2003.
- [4] A. Salak, *Ferrous powder metallurgy*, Cambridge (England): Cambridge International Science Publishing, 1995.
- [5] M. J. Donachie, *Titanium. A Technical Guide*, USA: ASM International, 1988.
- [6] R. Boyer, G. Welsch, E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*: ASM-International, 1998.
- [7] Y. Kosaka, S. P. Fox, K. Faller, S. H. Reichman, Properties and processing of TIMETAL LCB, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, vol.14, pp.792-798.
- [8] D. Kuroda, H. Kawasaki, A. Yamamoto, S. Hiromoto, T. Hanawa, Mechanical properties and microstructures of new Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr system alloys, *Materials Science and Engineering: C*, 2005, vol.25, pp.312-320.
- [9] D. B. Lee, K. B. Park, H. W. Jeong, S. E. Kim, Mechanical and oxidation properties of Ti-xFe-ySi alloys, *Materials Science and Engineering A*, 2002, vol.328, pp.161-168.
- [10] M. Ikeda, S. Komatsu, M. Ueda, T. Imose, K. Inoue, Influence of aluminum addition on tensile properties and aging Behavior of Ti-Fe-Cr-Al alloys, *Prism 4: Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*, Vols I and II, 2001, pp.213-216.
- [11] T. Saito, A cost-effective P/M titanium matrix composite for automobile use, *Advanced Performance Materials*, 1995, vol.2, pp.121-144.
- [12] V. S. Moxson, O. N. Senkov, F. H. Froes, Production and applications of low cost titanium powder products, *International Journal of Powder Metallurgy*, 1998, vol.34, pp.45-53.
- [13] T. Fujita, A. Ogawa, C. Ouchi, H. Tajima, Microstructure and properties of titanium alloy produced in the newly developed blended elemental powder metallurgy process, *Materials Science and Engineering: A*, 1996, vol.213, pp.148-153.
- [14] K. Majima, T. Isono, K. Shouji, Effect of heat treatment on the sintered Ti-Fe alloys *Sintering 87*, 1987, vol.1, pp.599-604.
- [15] M. Hagiwara, S. Emura, Blended elemental P/M synthesis of titanium alloys and titanium alloy-based particulate composites, *Progress in Powder Metallurgy*, Pts 1 and 2, 2007, vol.534-536, pp.777-780.
- [16] V. M. Anokhin, O. M. Ivasishin, A. N. Petrunko, Structure and properties of sintered titanium alloyed with aluminium, molybdenum and oxygen, *Materials Science and Engineering A*, 1998, vol.243, pp.269-272.



***CAPÍTULO 8 – Conclusiones***



## 8. Conclusiones

Como **conclusión general** se puede afirmar que se han diseñado aleaciones de Ti teniendo en cuenta criterios de reducción de costes, y se han procesado satisfactoriamente mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales, alcanzando tras el proceso de sinterización resistencias comparables a las de aleaciones convencionales (900MPa), sin necesidad de realizar ningún tratamiento térmico ni post-procesado de los materiales.

En este estudio se han identificado y analizado algunas de las variables que intervienen en las etapas de prensado y sinterización de los materiales, así como en las propiedades mecánicas medidas en los mismos. Las conclusiones relativas a las etapas de procesado y a la caracterización mecánica de los materiales, se exponen a continuación.

### ***Respecto a la etapa de prensado***

- Se ha comprobado que los polvos de Ti HDH empleados en este estudio presentan una menor compresibilidad que el polvo de Fe comercial ASC100.29, debido a su menor compactabilidad, menor coeficiente de deslizamiento y mayor recuperación elástica.
- Los elementos intersticiales presentes en el Ti han demostrado tener una gran influencia en la etapa de prensado, especialmente el contenido de N, y en general el contenido equivalente de O en solución sólida, que disminuyen la compactabilidad del polvo de Ti.
- El tamaño de partícula de las adiciones de Fe influye en la compresibilidad de las mezclas. Las adiciones de Fe elemental de pequeño tamaño (Fe carbonilo) aumentan la compresibilidad de las mezclas debido a la introducción de una elevada superficie específica de Fe, que origina puntos de contacto con la matriz que contribuyen al aumento del coeficiente de deslizamiento respecto al del Ti. La menor fricción de las mezclas realizadas con Fe carbonilo también se aprecia en la disminución de las fuerzas y energías necesarias para la extracción de los compactos. Por otra parte, las adiciones de Fe de gran tamaño de partícula no producen mejoras significativas ni en la compresibilidad ni en la fricción con las paredes de la matriz.
- La adición de la aleación maestra Fe-25Ti limita la compresibilidad de las mezclas, debido a la baja compactabilidad y alta recuperación elástica de los compactos. Además, la tendencia decreciente del coeficiente de deslizamiento con la presión aplicada indica que, a altas presiones (>500MPa), podrían producirse daños en la matriz de compactación.
- La adición de Al elemental aumenta la compresibilidad de las mezclas, como consecuencia de una mayor compactabilidad y una menor recuperación elástica de los compactos.

**Respecto a la etapa de sinterización**

- Todos los materiales sinterizados han presentado microestructuras de tipo bimodal en las condiciones de proceso estudiadas, habiéndose comprobado la estabilización de la fase  $\beta$  del Ti mediante la técnica de difracción de rayos X, y sin detectarse la presencia de intermetálicos Ti-Fe en ningún caso.
- Los materiales realizados con adiciones de polvo grueso (Fe ASC100.29 y aceros 430 y 316) presentan peor sinterabilidad que los realizados con Ti elemental, mientras que los materiales realizados con adiciones de polvo fino (Fe carbonilo y Fe-25Ti) presentan mejor sinterabilidad. En todos los casos, la adición de un 2% de Al disminuye la sinterabilidad de los materiales en las condiciones estudiadas. La porosidad residual encontrada en los materiales se ha atribuido a dos procesos independientes. En primer lugar se produce porosidad del tipo Kirkendall, debido a la mayor velocidad de difusión del Fe en Ti que del Ti en Fe. La difusión es más asimétrica en los materiales realizados con Fe elemental respecto a los realizados con adiciones de Fe-25Ti, 430 y 316. En segundo lugar, se ha observado la formación de porosidad ligada a un proceso de formación de intermetálicos mediante la reacción exotérmica entre los polvos, producido en las mezclas realizadas con adiciones de gran tamaño de partícula (ASC100.29, 430, 316 y Al 54NS). La reacción exotérmica se explica por la presencia de Fe y Al (en forma elemental o prealeados) sin difundir en el momento en el que se alcanza la temperatura de reacción de los sistemas Ti-Fe y Ti-Al. En el caso de las partículas de Fe elemental de pequeño tamaño (Fe carbonilo), éstas se disuelven completamente en la matriz de Ti antes de alcanzar la temperatura de reacción Ti-Fe, pudiendo afirmarse que durante el proceso de sinterización no se producen reacciones exotérmicas en las condiciones estudiadas. Las adiciones de Fe y Al en forma de ferroaleaciones Fe-25Ti y Fe-50Al tampoco han originado reacciones exotérmicas en ningún caso.

**Respecto a la caracterización mecánica**

- Se han alcanzado valores de resistencia satisfactorios para algunas de las composiciones y condiciones de procesamiento empleadas. La deformación a rotura de los materiales es baja en todos los casos, como es común en los materiales pulvimetalúrgicos que presentan porosidad residual. Los materiales realizados con adiciones de Fe carbonilo son los que han alcanzado los mayores valores de resistencia (800-900MPa), comparables a los valores de resistencia obtenidos en la bibliografía para la aleación Ti-6Al-4V procesada por forja y recocida.
- Las adiciones de Fe ASC100.29 no producen un incremento de resistencia con respecto al material de Ti base, mientras que las adiciones de aceros 430 y 316 sí producen una mejora de resistencia. La adición de Fe-25Ti no es adecuada debido al alto contenido de impurezas, que provocan una alta contaminación de los materiales sinterizados, afectando negativamente a sus propiedades mecánicas.
- Las adiciones de Al disminuyen en todos los casos la resistencia de los materiales y su capacidad de deformación, debido al aumento de porosidad y al endurecimiento de la fase  $\alpha$ .
- Se ha observado una gran influencia del N de los polvos de Ti elemental en las propiedades mecánicas de los materiales sinterizados, aumentando la resistencia y dureza de los materiales, y limitando la capacidad de deformación de los mismos.

***CAPÍTULO 9 – Líneas Futuras de Investigación***





## 9. Líneas Futuras de Investigación

Las investigaciones relativas al desarrollo de aleaciones de Ti de bajo coste deben ir encaminadas a disminuir el coste del material base, a optimizar el procesado pulvimetalúrgico para su viabilidad industrial, y a caracterizar las propiedades de los materiales diseñados. De esta manera se proponen las siguientes líneas de trabajo:

- **Minimización de las variaciones dimensionales de los materiales durante la sinterización**, que permita el desarrollo industrial de materiales con tolerancias dimensionales precisas. Para ello debe lograrse la **optimización de la etapa de prensado**, que favorezca la densificación óptima de los materiales durante la sinterización. Las investigaciones futuras deben ir encaminadas a la **obtención de altas densidades en verde**. Una línea interesante corresponde al **estudio de lubricantes internos** que permitan aumentar la compactabilidad y el deslizamiento de los polvos de Ti, a la vez que no introduzcan impurezas en los materiales. Por otra parte, debe realizarse un estudio para la evaluación y selección de los materiales más aptos para las matrices de compactación, que permitan aumentar la presión de compactación del Ti sin que se produzca abrasión de su superficie.
- **Fabricación y caracterización de los materiales diseñados a partir de técnicas de procesado que permitan maximizar las propiedades mecánicas de los materiales**. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento empleadas en este estudio se han limitado a 5°C/min, lo que ha determinado el tipo de microestructura y las propiedades mecánicas de las aleaciones. Mediante ciclos de calentamiento y enfriamiento más rápidos, la resistencia de los materiales puede aumentar considerablemente, al obtenerse tamaños de grano más pequeños, a la vez que se retiene una mayor cantidad de fase  $\beta$  en las microestructuras. Por otra parte, se podría evaluar el potencial de las aleaciones propuestas mediante aplicación de técnicas de procesado que eliminen completamente la porosidad, como el prensado isostático en caliente (HIP) o mediante FAST (*'Field Assisted Sintering Technologies'*).
- **Diseño y fabricación de aleaciones de Ti a partir de adiciones de aceros 430 y 316 de tamaño de polvo fino**. Las adiciones de aceros inoxidable han mostrado buen comportamiento durante la sinterización. Además, las propiedades mecánicas de los materiales presentan potencial para ser optimizadas mediante el empleo de polvos de pequeño tamaño de partícula.
- **Elaboración de un mapa de estabilidad de las aleaciones propuestas**, indicando las temperaturas de estabilidad de la fase  $\beta$  retenida, e identificando las condiciones en las que se produce la formación del intermetálico TiFe. Se propone el estudio de los tratamientos térmicos y el uso de software de simulación termodinámica para determinar los rangos de estabilidad de las distintas fases formadas en las aleaciones, que ayude a diseñar la composición de las mismas.
- **Caracterización de los materiales mediante ensayos de oxidación y corrosión**, que permita determinar las condiciones de servicio a las que puede exponerse el material. Adicionalmente, se propone la realización de un **estudio de biocompatibilidad de las aleaciones propuestas**.
- **Estudio del polvo de Ti electrolítico en las distintas etapas del procesado pulvimetalúrgico**. La tecnología del Ti de bajo coste depende de la evolución de los desarrollos para la obtención de Ti electrolítico, por lo que la caracterización de los polvos electrolíticos se considera una línea fundamental para el desarrollo del Ti pulvimetalúrgico.

